

第2回SPring-8材料構造の解析に役立つ計算科学研究会
第5回SPring-8先端利用技術ワークショップ

鉄鋼材料における第一原理計算の 現状と課題

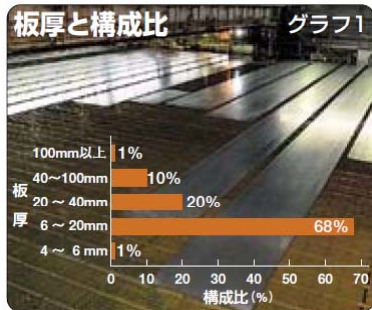
2016年7月22日

新日鐵住金 先端技術研究所

澤田英明

厚板

船舶、ビル、橋、建設・産業機械、液化天然ガス・石油貯蔵タンク、海底油田採掘用の海洋構造物、パイプライン、発電プラントなどの社会インフラに用いられる



厚板の用途 造船55%、建設・産業機械15%、建築・橋梁15%、エネルギー関連など15% 写真2



船舶の外板、隔壁など ©エム・オー・エル・エフィエンスシー



橋梁の主桁、橋脚、橋塔など



ビルの柱など

石油掘削用の海洋構造物 写真1

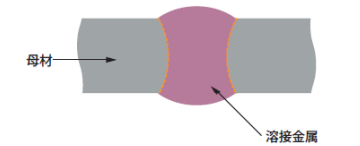


	Eiffel Tower	Tokyo Tower	TOKYO SKYTREE
	<p>Progress of Steel making Process from "Iron" to "steel"</p>	<p>Progress of Steel Performance Strength, Toughness, Weldability</p>	
Year	1889	1958	2012
Material	Wrought iron	Mild Steel (Angles)	High strength steel (Pipes)
Yield Strength	~200MPa	> 235MPa	> 400, 500, 630MPa
Weight	7300ton	4200ton	41000ton
Joining	Rivet	Rivet	Welding

津山青史、鉄と鋼 100 (2014) 71

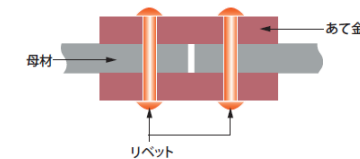
溶接構造とリベット構造 図5

溶接構造



溶接部は、溶接金属を介して母材同士が金属結合し、金属原子同士がくっついた状態となっているため、強固な構造。水密性と気密性、重量減の点から優れた構造となっている。

リベット構造

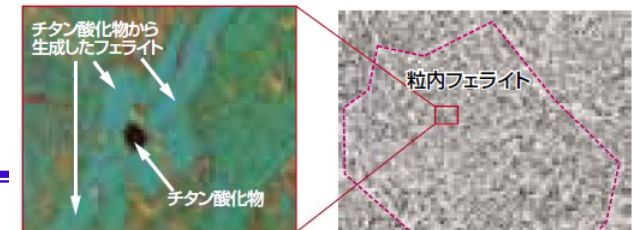


溶接のような原子同士の結合ではなく、母材とあて金が機械的に密着している状態なので、高圧には耐えきれず、戦後リベット構造は姿を消した。



静かな港に停泊していた戦時標準船の一隻が、突然真二つに破壊した様子。船体のどこかに加わった力が、最も弱い所に集中して生じた脆性破壊だった。

チタン酸化物から生まれたフェライト 写真3



元の大きなオーステナイト粒 100μm

公開: 基盤メタラジー研究部澤田作成 2016年7月22日: SPring-8先端利用技術ワークショップ

© 2016 NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION All Rights Reserved.

薄板

主に自動車に用いられる(2012年の鋼材の内需の20%が自動車向け)

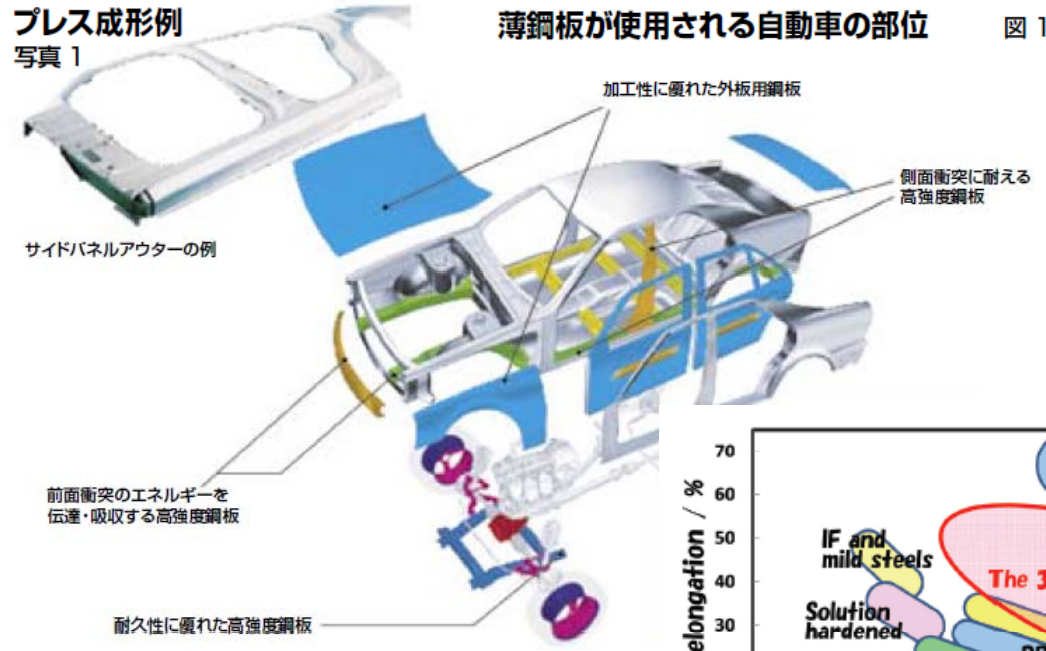
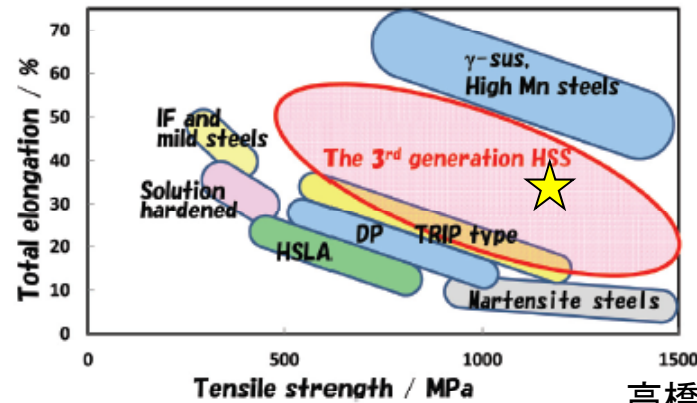
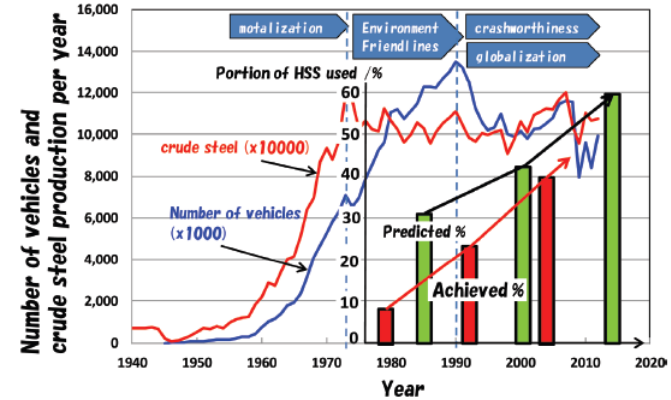


図 1



世の中のニーズ

- 加工性・成形性
- 燃費向上
- 衝突安全性

高橋学、鉄と鋼 100 (2014) 82

高成形性1.2GPaハイテンが日産自動車(株)殿の2013年度販売の新車に世界で初めて採用された。プレス成形性の指標である伸び特性が従来の同強度材の2倍程度であり、2ランク低い強度レベルの780MPa級と同等。(http://www.nssmc.com/news/old_nsc/detail/index.html/?rec_id=4128)

鋼の強化

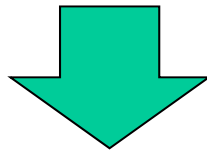
強化手段	強化機構	強化因子
固溶強化	転位と溶質原子の間の相互作用により、転位の運動に対する抵抗力が増加する	固溶元素の種類、濃度
析出強化	転位が動くときに、析出物から抵抗力を受ける	析出物の種類、サイズ、密度
転位強化	転位が転位を切って進む際に、点欠陥等の形成に伴う抵抗が生じる	転位密度
細粒化	粒界が転位の移動の妨げになる	粒径



1. 第一原理計算について
2. 析出物の安定性
3. 溶質原子間の相互作用

密度汎関数理論

- 多電子系の基底状態は電子密度によって一義的に決められる
- 正しい電子密度は系の基底状態を与える



系のエネルギーを電子密度に対して最小化することによって、基底状態の電子密度とエネルギーが得られる

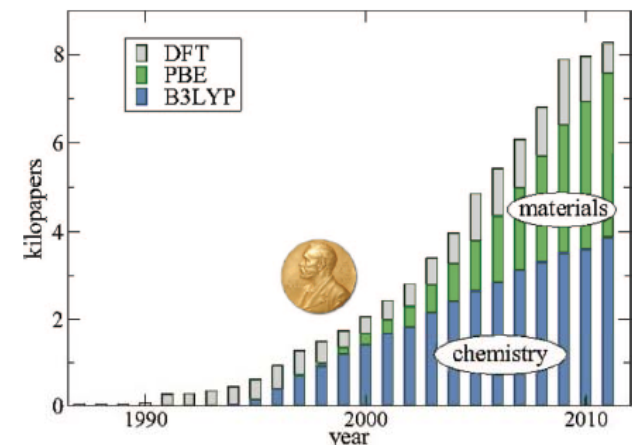
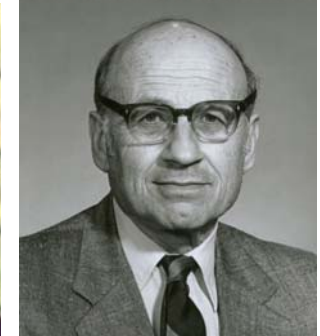
第一原理計算

- P. HohenbergとW. Kohnが1964年に提唱
- W. KohnがGaussianを開発したJ. Popleとともにノーベル化学賞を1998年に受賞

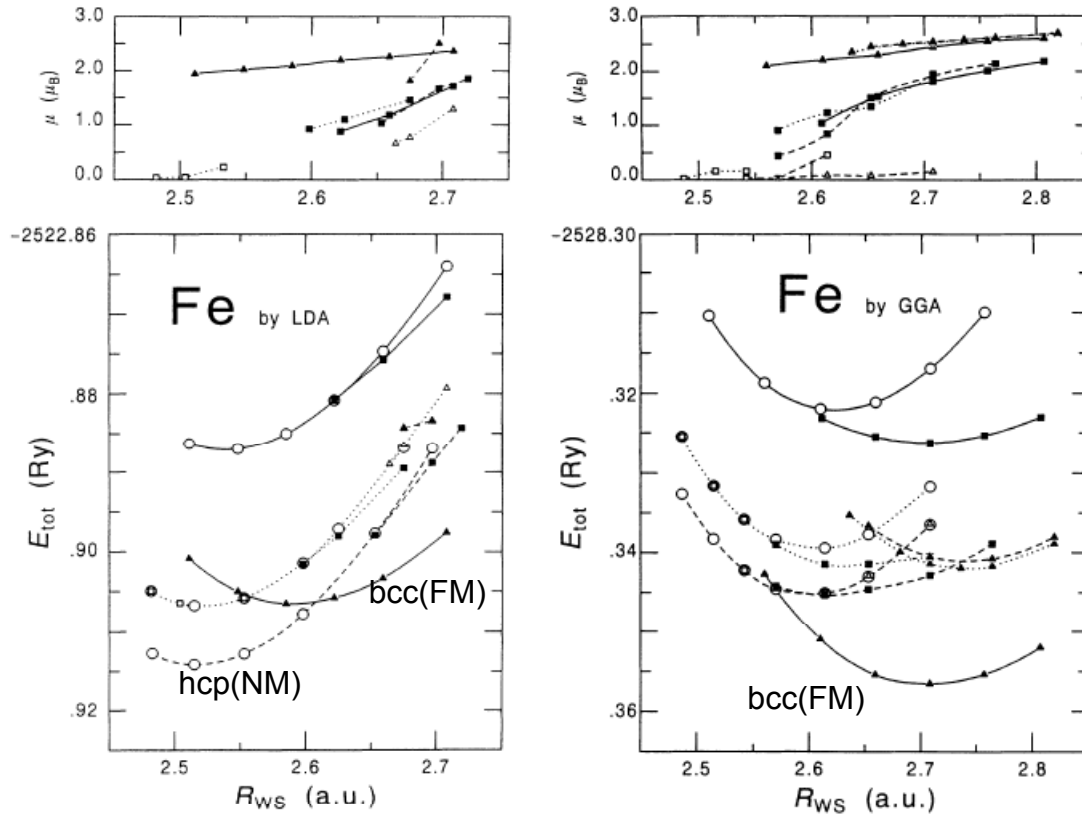
P. Hohenberg



W. Kohn

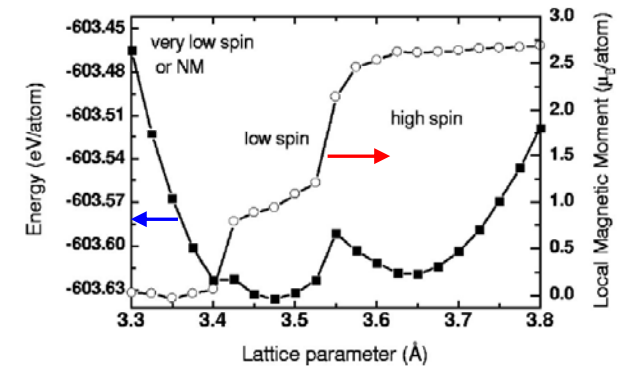


鉄の相安定性の第一原理計算



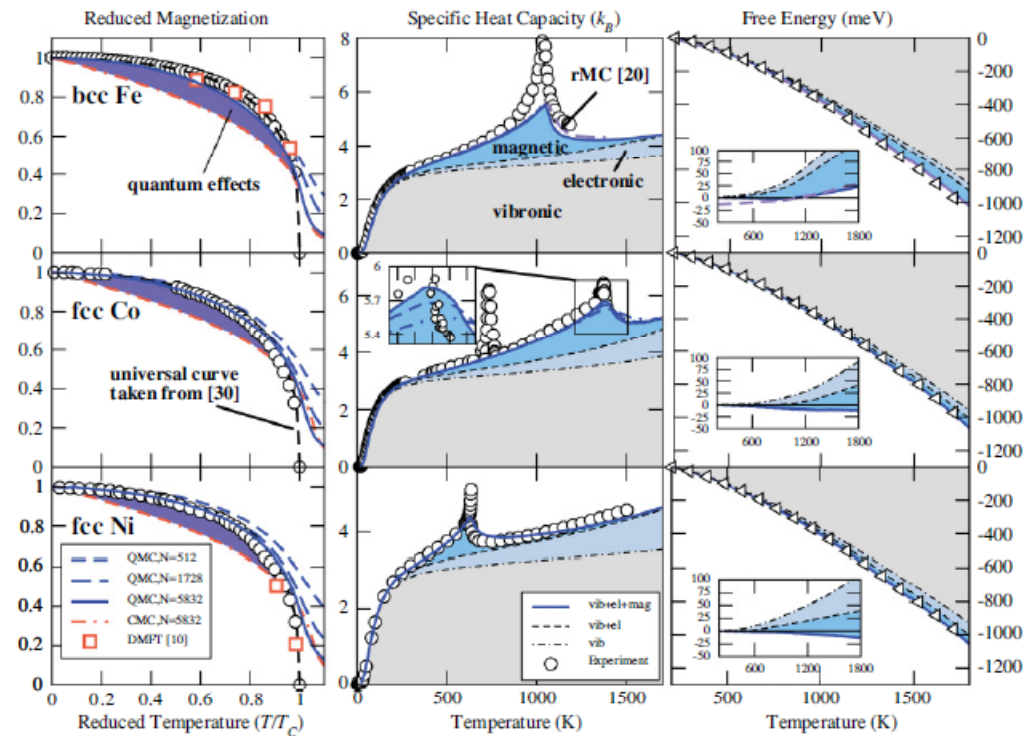
T. Asada and K. Terakura, Phys. Rev. B 46, 13599 (1992)

fcc相の磁気構造



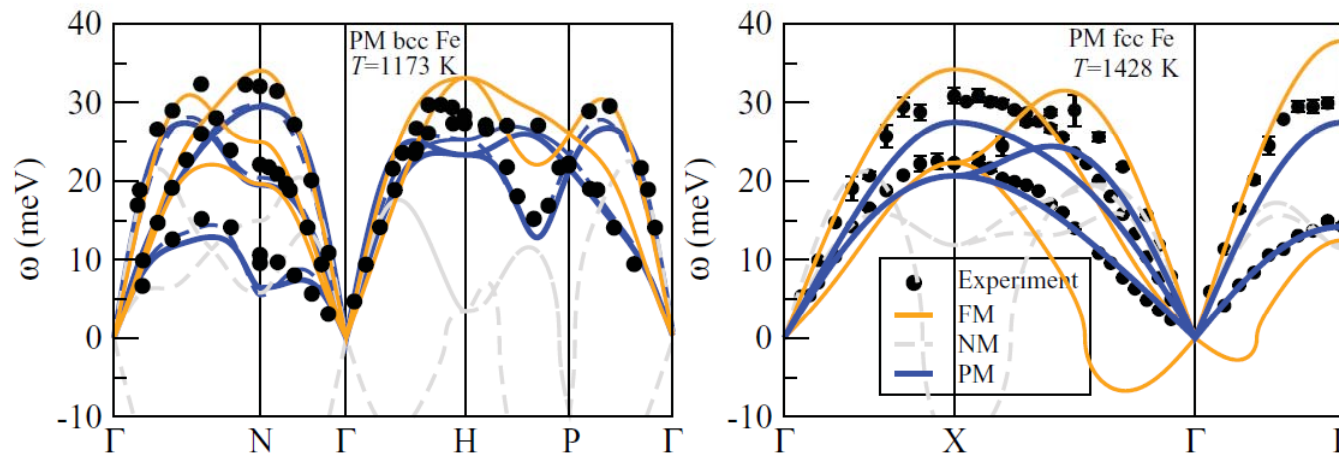
D. E. Jiang and E. A. Carter,
Phys. Rev. B 67, 214103 (2003)

Thermodynamic properties of magnetic transition metals



F. Kormann, A. Dick, T. Hickel, and J. Neugebauer, Phys. Rev. B **83**, 165114 (2011)

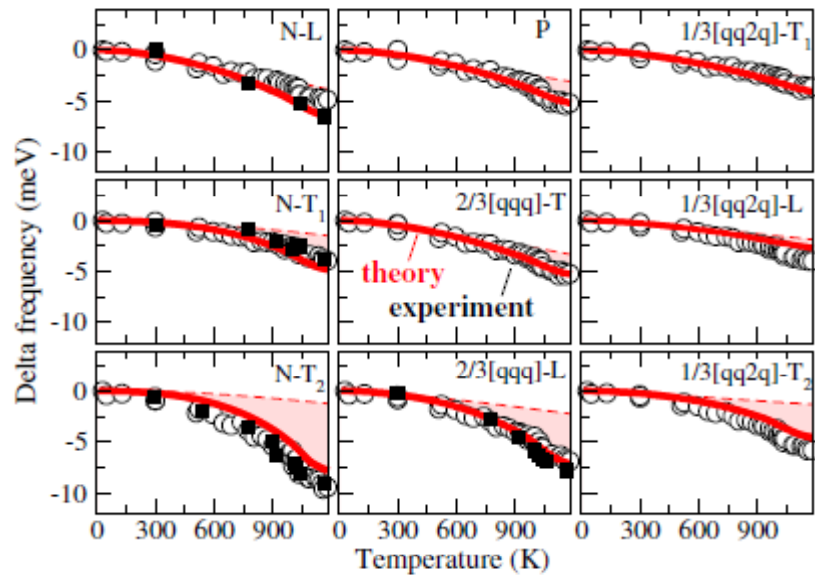
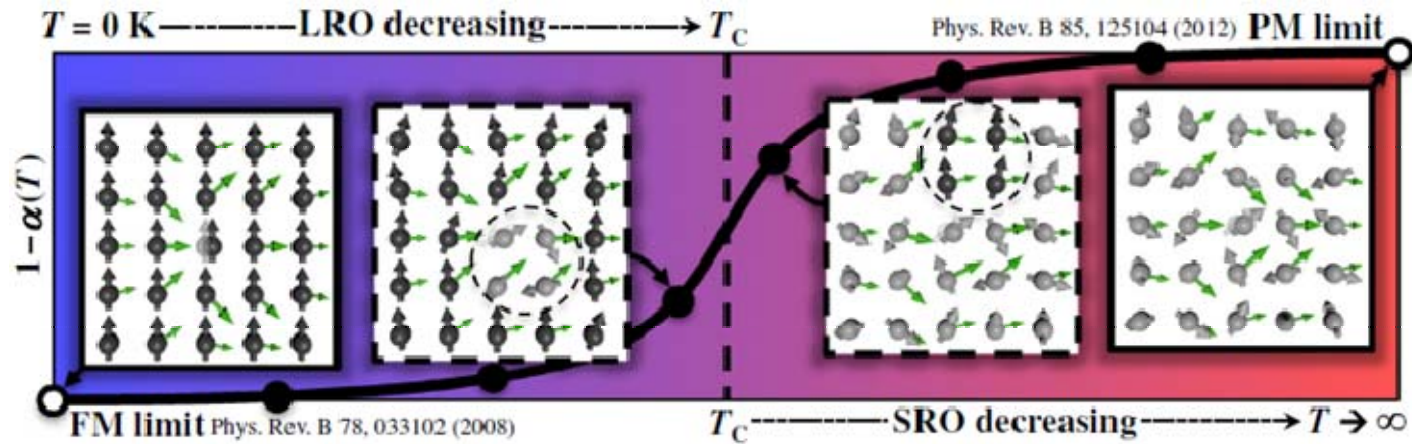
常磁性鉄の格子振動



磁気構造変化に伴う格子緩和は無視

F. Kormann et al., Phys. Rev. B **85**, 125104 (2012)

常磁性鉄の格子振動の温度変化



F. Kormann et al.,
Phys. Rev. Lett. **113**, 165503 (2014)

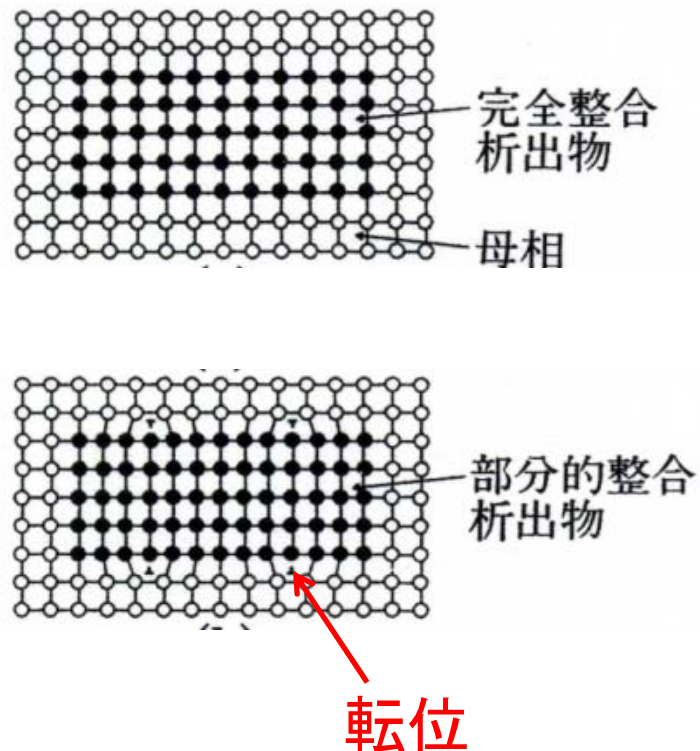
1. 第一原理計算について
2. 析出物の安定性
3. 溶質原子間の相互作用



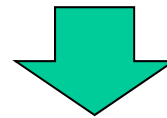
鋼中での析出物の役割

役割	効果
粒成長時のピーニング⇒細粒化	強度、靱性
α 、 γ の核形成サイト⇒細粒化	強度、靱性
固溶元素濃度の制御	γ 相から α 相への変態
	析出物の核形成と成長
	深絞り性
	Bake hardening特性
析出強化	強度
耐摩耗性	耐久性
耐水素脆化	水素脆化抑制

整合析出物と部分整合析出物



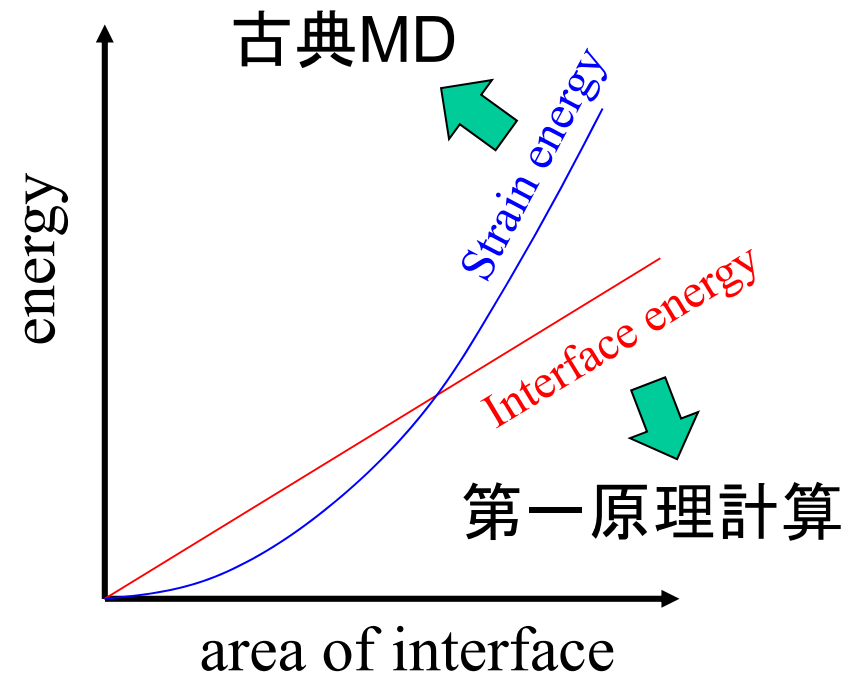
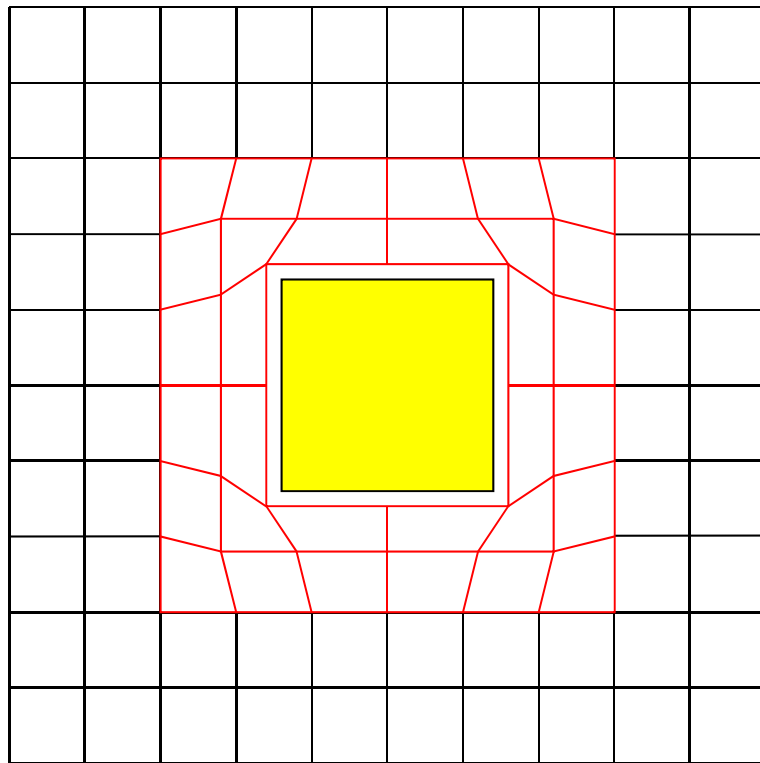
- 鋼中の析出物には、成長によって整合状態から部分整合状態に遷移すると考えられているものがある
- 整合状態と部分整合状態では、析出物がもたらす諸々の物性が異なる可能性がある
- 整合状態から部分整合状態に遷移する大きさを知った上で制御することで、鋼の特性を飛躍的に向上させられる可能性がある



整合状態から部分整合状態に遷移する大きさを知ることは重要

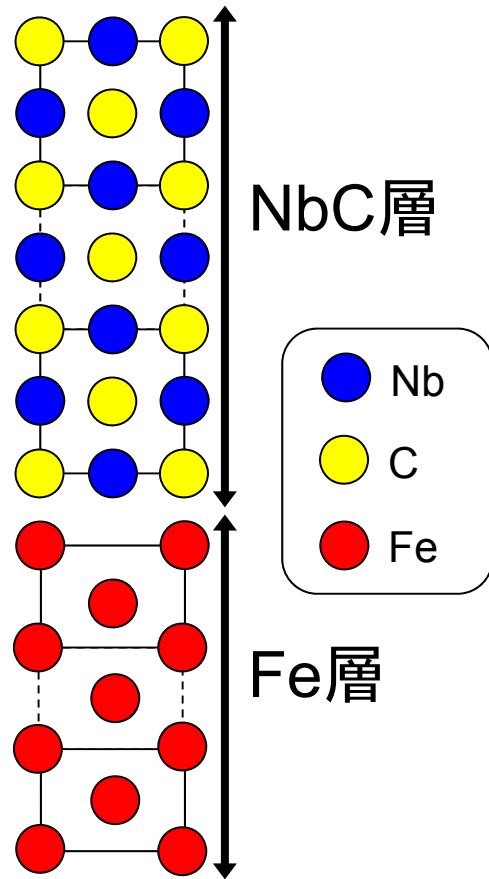
析出物と母相が界面を形成したこと によるエネルギーのサイズ依存性

界面エネルギー + 母相の歪エネルギー

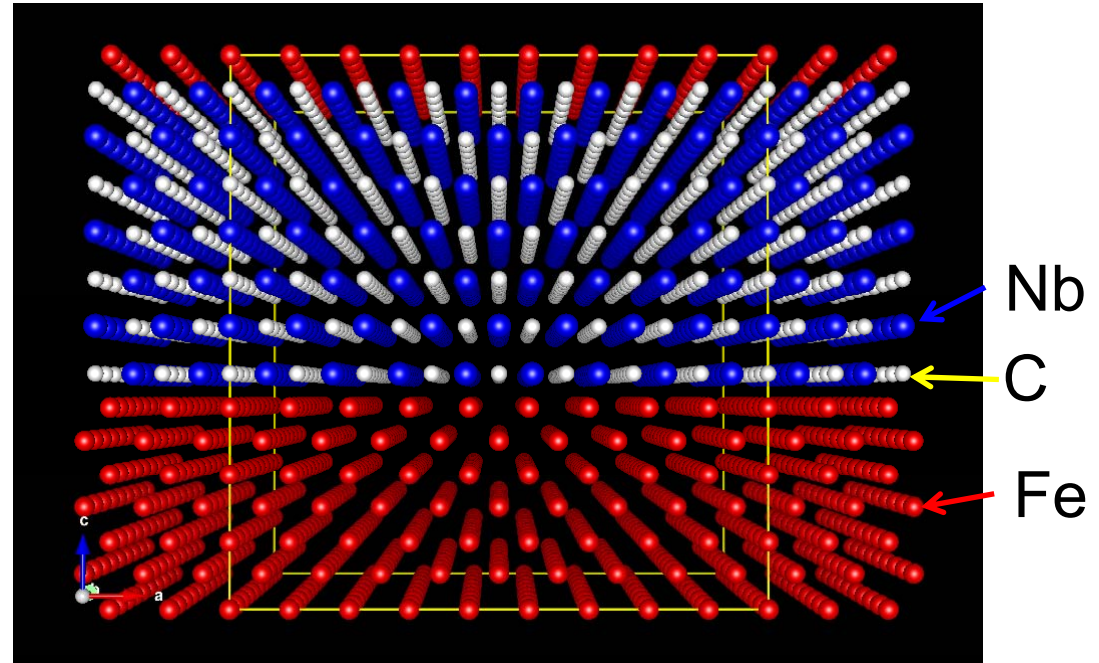


整合界面

部分整合界面



21原子

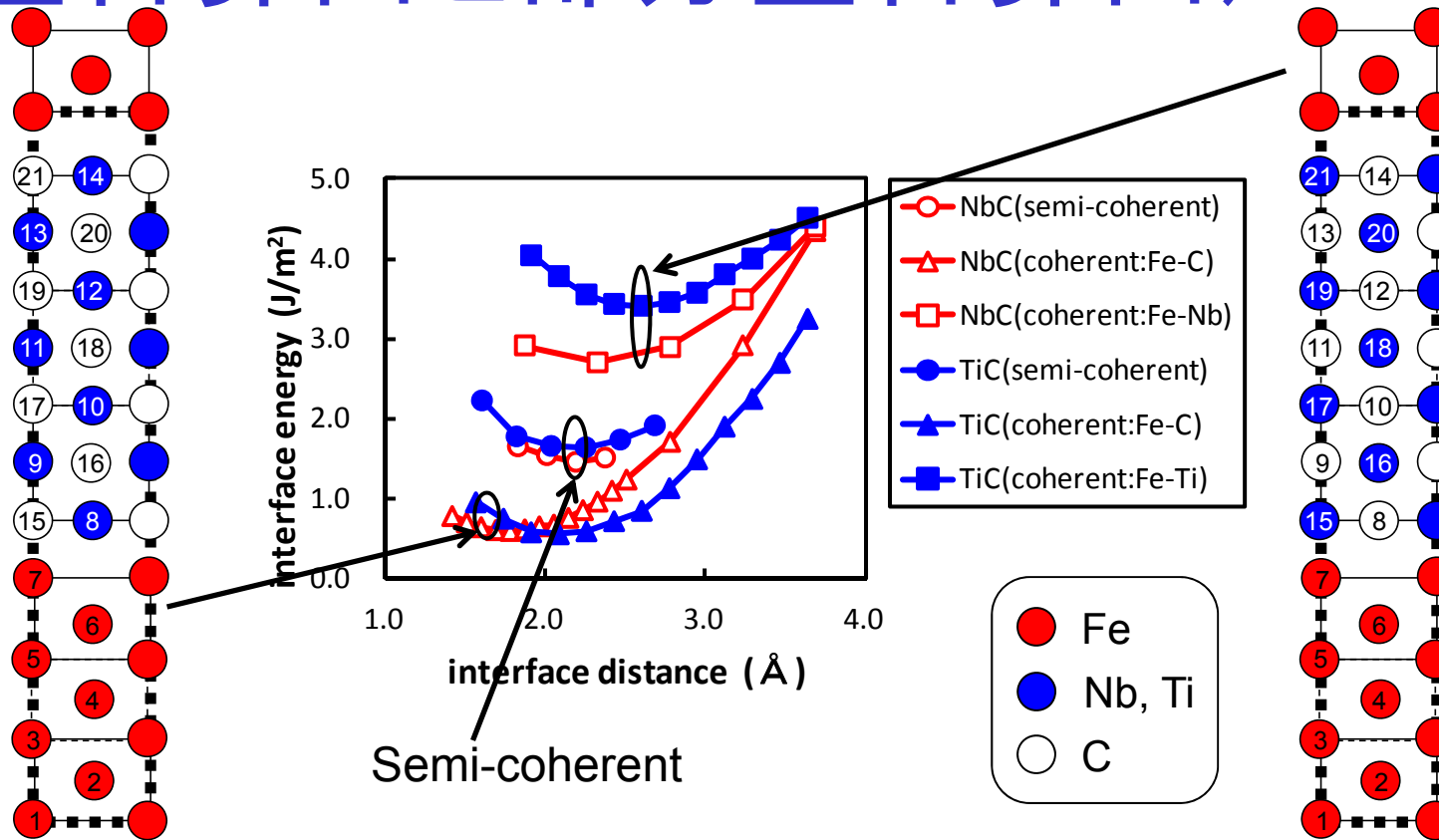


1463 atoms for NbC

4319 atoms for TiC

- 東大尾崎先生開発のオーダーN法プログラムOpenMX使用
- 計算精度を確認しながら、金属系に適用

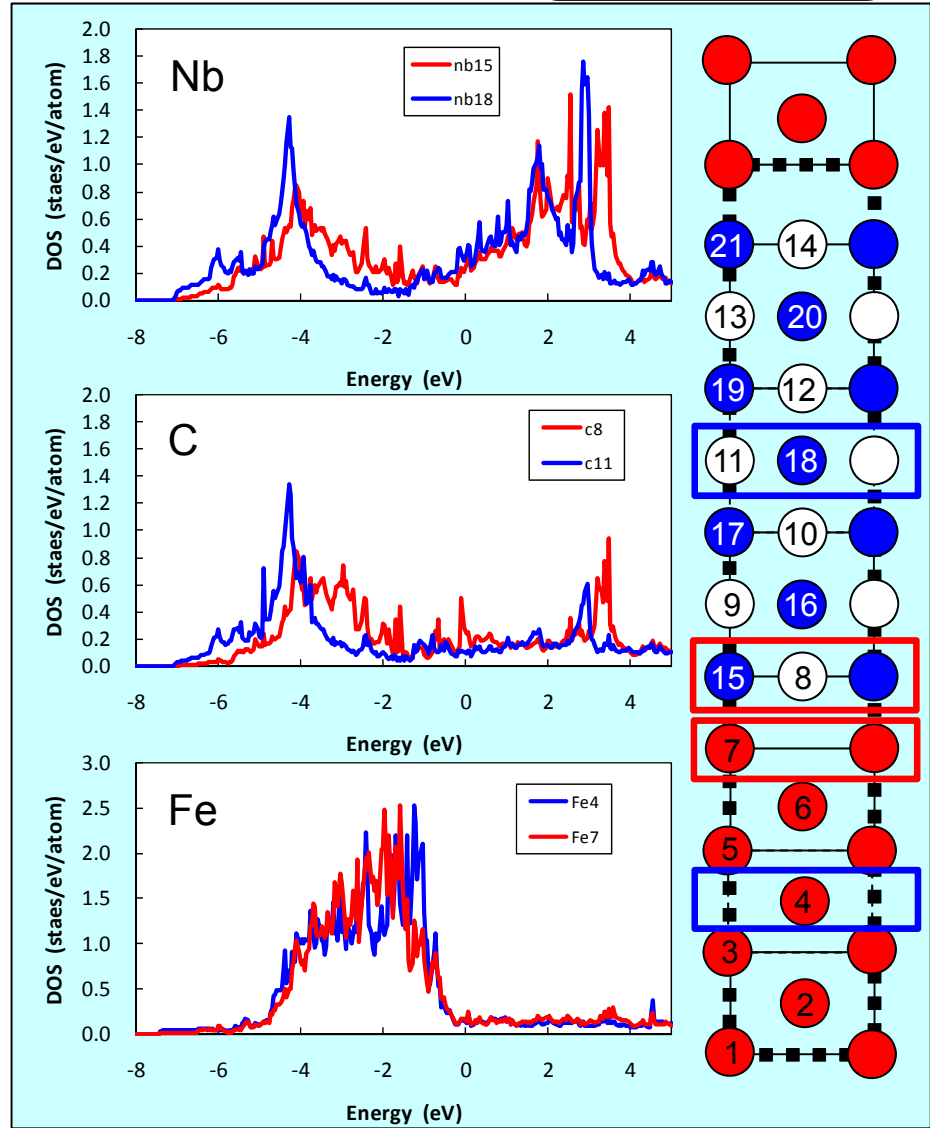
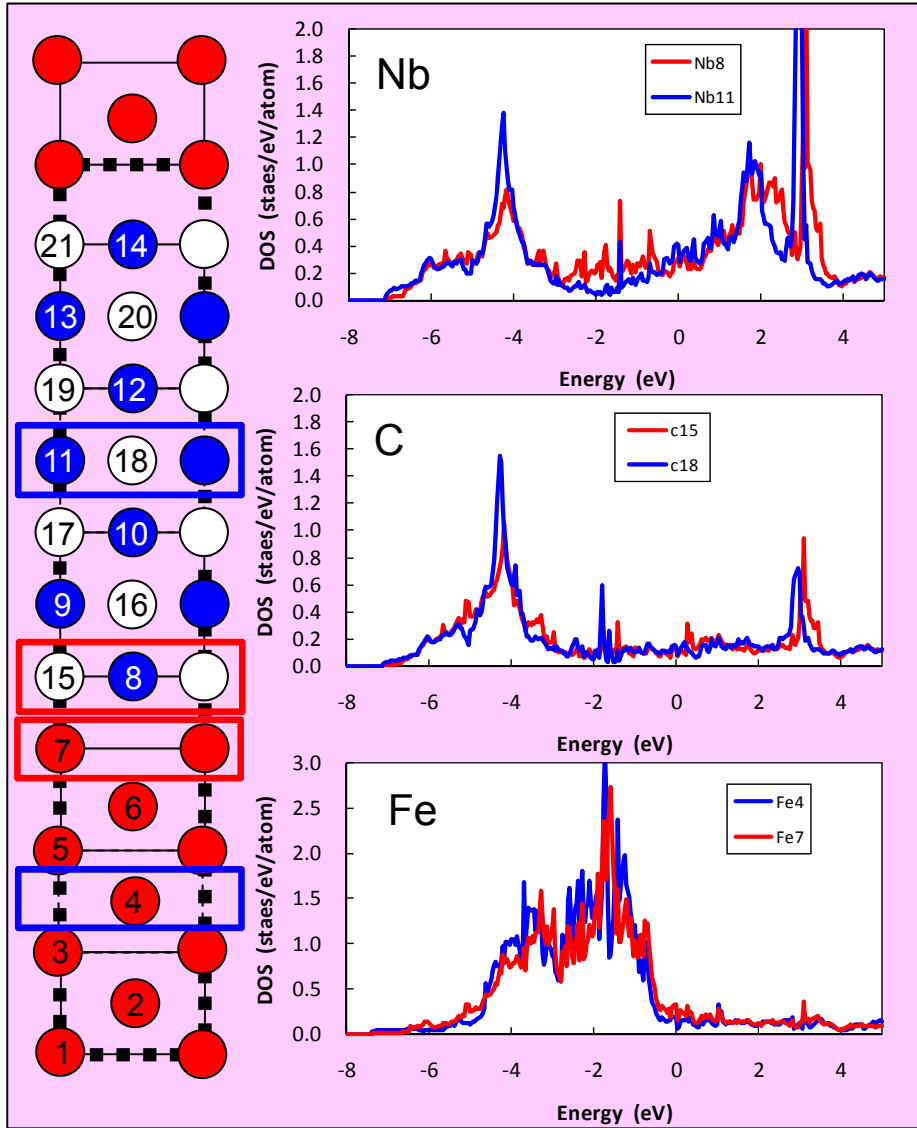
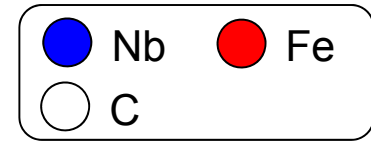
bcc-Fe/TiC、NbC界面エネルギー (整合界面と部分整合界面)



- 界面エネルギー: 整合(Fe-C) < 部分整合 < 整合(Fe-Nb,Ti)
- 層間距離: 整合(Fe-C) < 部分整合 < 整合(Fe-Nb,Ti)

H. Sawada et al., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21 (2013) 045012

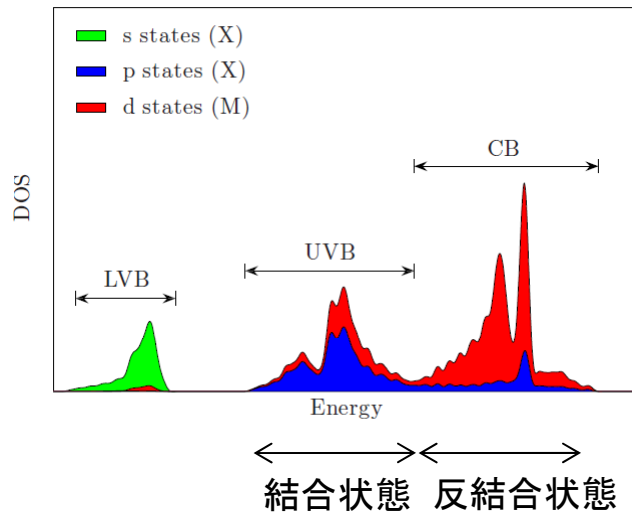
局所電子状態密度



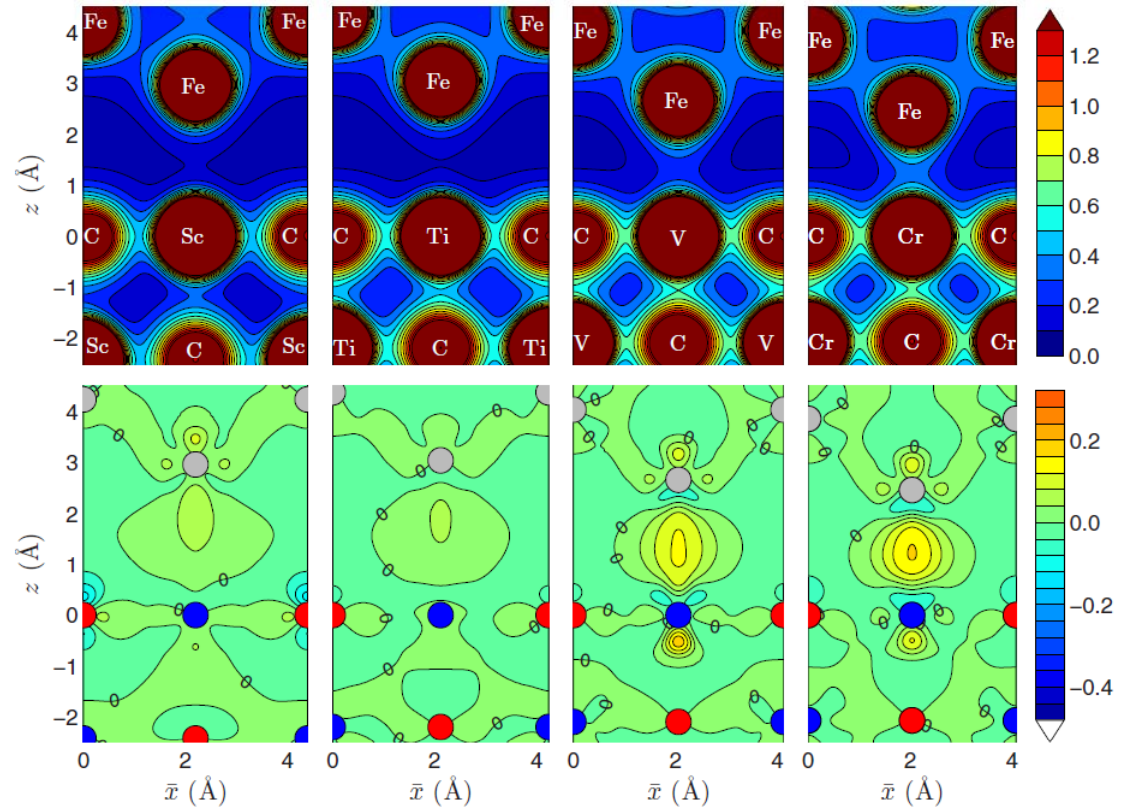
H. Sawada et al., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21 (2013) 045012

鉄/析出物界面の結合

析出物のDOS

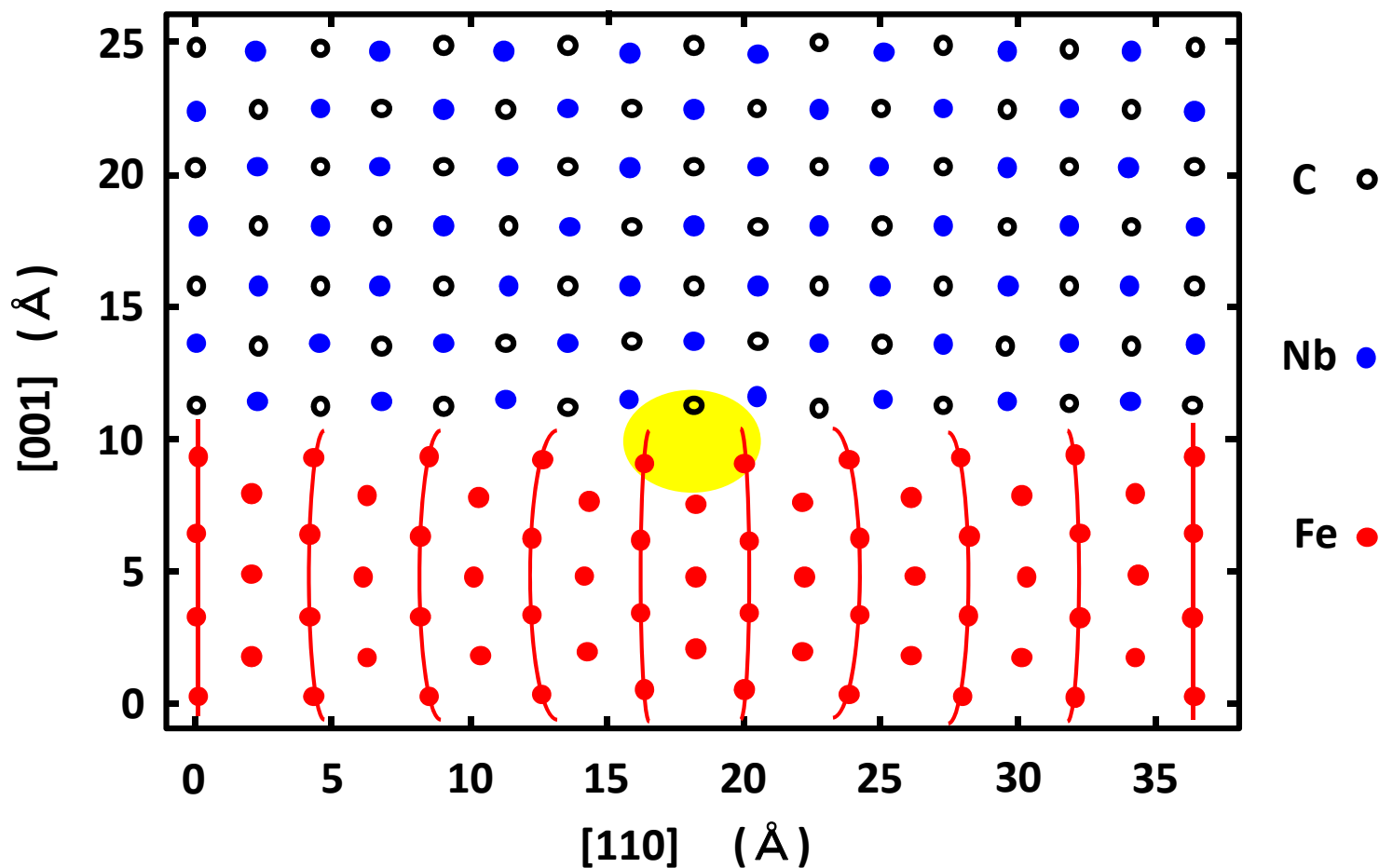


- 鉄と炭化物の界面の結合は、鉄原子と遷移金属原子の金属結合に依存
- 鉄原子と遷移金属原子の結合によって、反結合的性質が弱められる
- 遷移金属原子の軌道占有率が高いほど、界面の結合は強くなる



D.H.R. Fors et al., Phys. Rev. B 82, 195410 (2010)

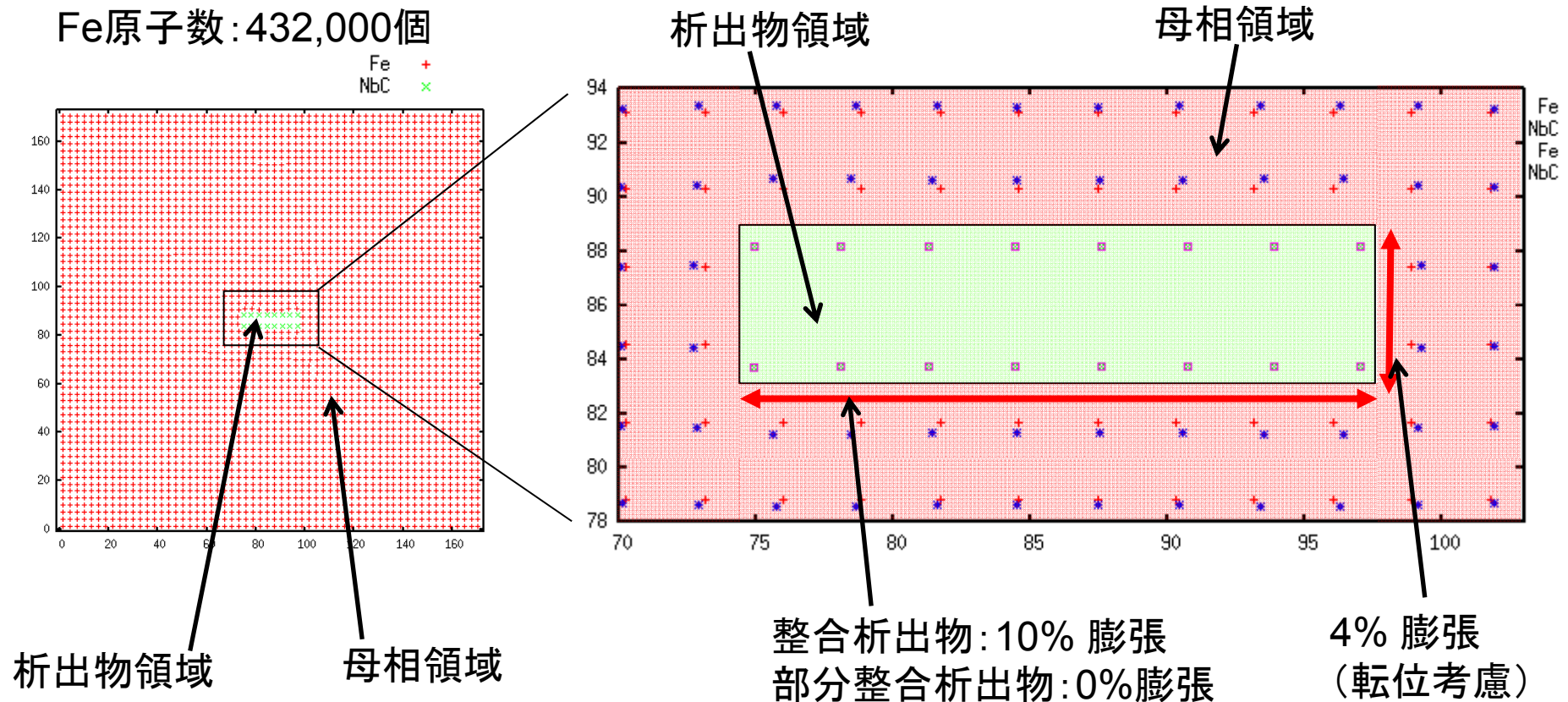
部分整合界面の構造 (Fe/NbC)



H. Sawada et al., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 21 (2013) 045012

Fe母相中の歪の見積り

古典分子動力学法： Fe原子間ポテンシャル=Finnis-Sinclair

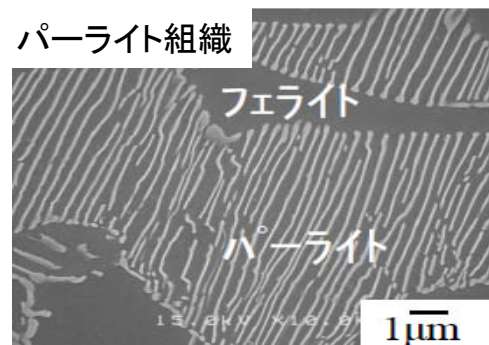


冷間圧造用線材における セメントイト球状化

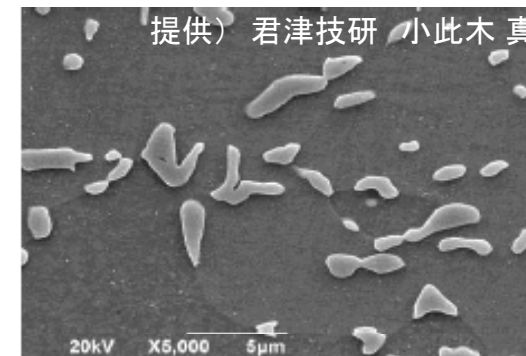


冷間圧造用線材 (Cold Header材)

- 二次加工メーカーがボルトやナットなどの最終製品に加工
- 二次加工メーカーが、加工性向上を目的に、セメントイトの球状化による高延性化



球状化処理

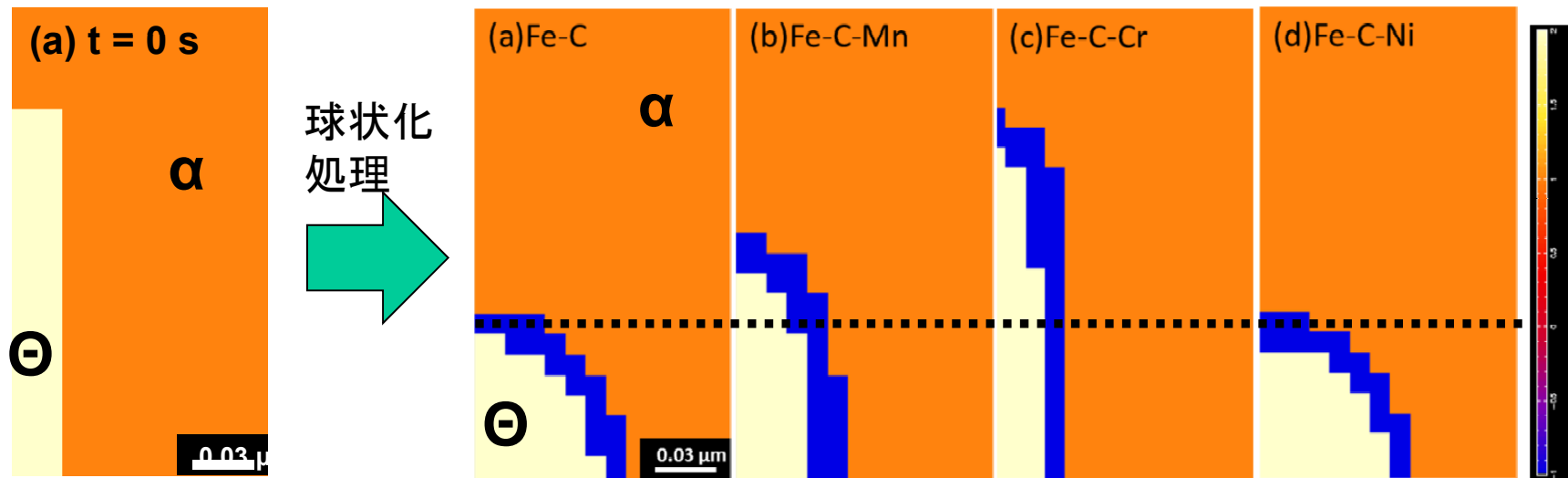


数時間を要する球状化処理では、より効率的なプロセスが必要

製品時の高強度化も要求され、焼入れ性向上のため、Mn, Cr等の添加元素を使用

添加元素は、球状化速度に影響を与える → Phase Field シミュレーション

Phase Fieldシミュレーション結果



t=130sにおける(a) Fe-0.44wt%C (b) Fe-0.44wt%C-0.30wt%Mn
(c) Fe-0.44wt%C-0.28wt%Cr (d) Fe-0.44wt%C-0.32wt%NiのPhase Field変数分布

神武他、材料とプロセス 25 (2012) 315

Mn、Cr ⇒ 球状化が遅延
Ni ⇒ 若干球状化が促進

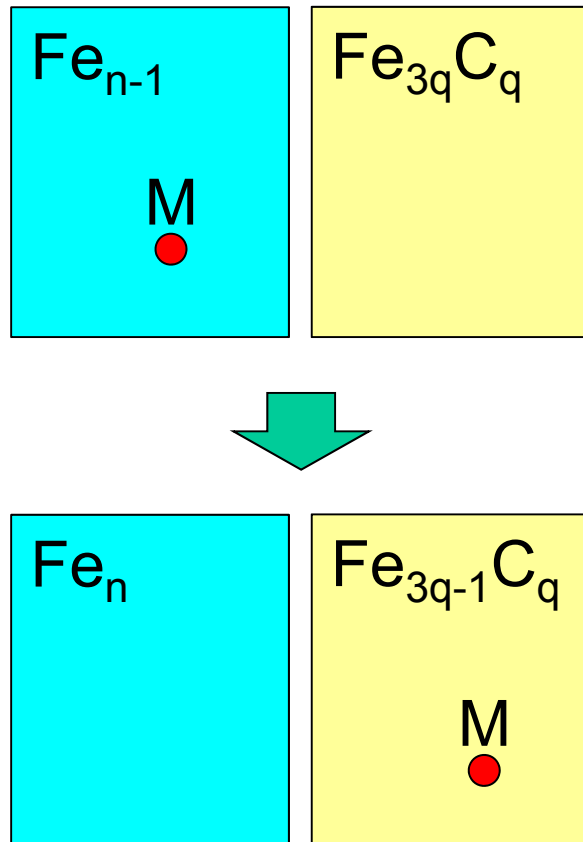
セメントを安定化する元素では、球状化を抑制する傾向

➡ Crの方が、Mnよりも効果が大きいことも実験の報告と一致。

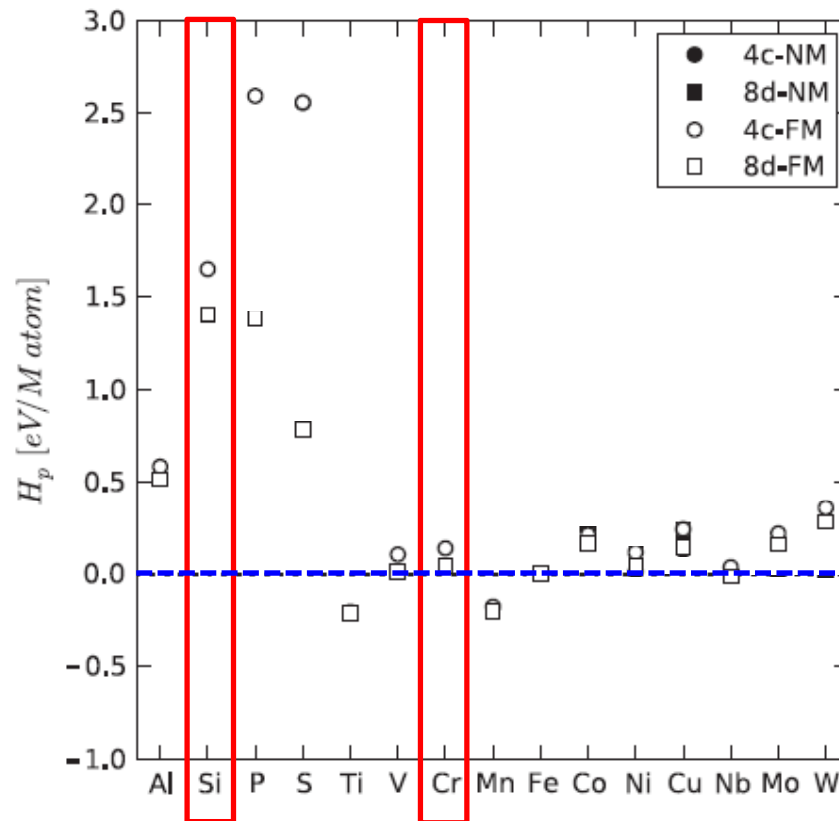
不安定化する元素では、球状化を促進、もしくは変化しない傾向

➡ 実験結果がなく、一致するか不明

Partitioning enthalpies of alloying elements between cementite and ferrite



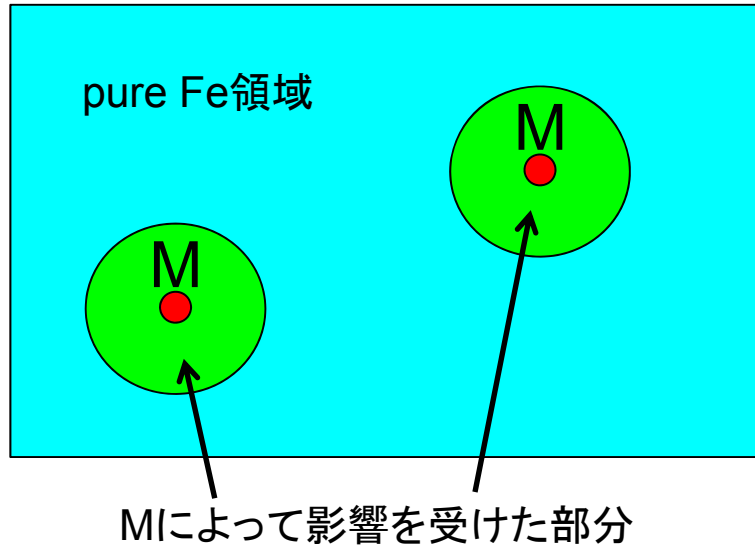
$$H_p = H[\text{Fe}_n] + H[\text{Fe}_{3q-1}\text{MC}_q] - H[\text{Fe}_{n-1}\text{M}] - H[\text{Fe}_{3q}\text{C}_q]$$



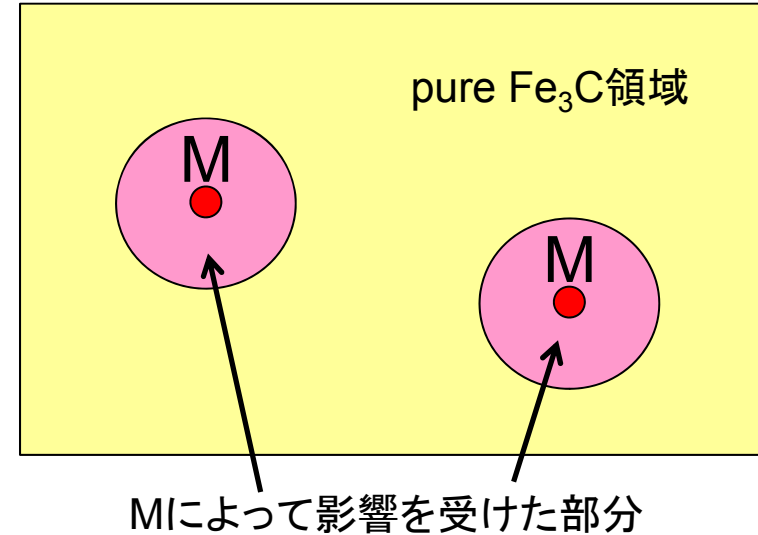
C K Ande and M H F Sluiter, Acta Mater **58** (2010) 6276

Configurational entropy

Fe相



Fe₃C相



M原子がセメントイトに固溶する駆動力

$$\Delta G = \Omega c_M(\text{Fe}_3\text{C}) \Delta H_M(\text{Fe}_3\text{C}) - (1-\Omega) c_M(\text{Fe}) \Delta H_M(\text{Fe}) - \Omega T S_M(\text{Fe}_3\text{C}) + (1-\Omega) T S_M(\text{Fe}) \quad (M = \text{Si}, \text{Cr})$$

$$S_M(\text{Fe}) = -k_B \{c_M(\text{Fe}) \ln c_M(\text{Fe}) + (1-c_M(\text{Fe})) \ln(1-c_M(\text{Fe}))\}$$

$$S_M(\text{Fe}_3\text{C}) = -k_B \{c_M(\text{Fe}_3\text{C}) \ln c_M(\text{Fe}_3\text{C}) + (1-c_M(\text{Fe}_3\text{C})) \ln(1-c_M(\text{Fe}_3\text{C}))\}$$

Magnetic free energy

$$C_m = k_f (T/T_c) \exp[-4(1-T/T_c)] \quad T < T_c$$

$$C_m = k_p (T/T_c) \exp(8p(1-T/T_c)) \quad T > T_c$$

$$k_f = 4(1-f_s) S_{\text{mag}} / (1 - \exp(-4))$$

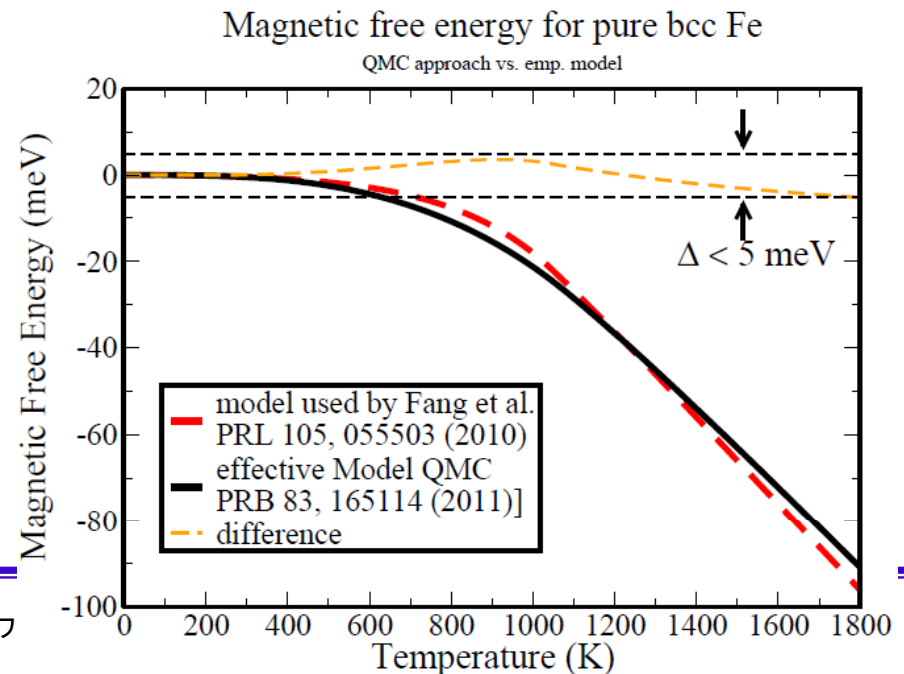
$$k_p = 8p f_s S_{\text{mag}}$$

f_s : fraction of magnetic entropy above curie temperature

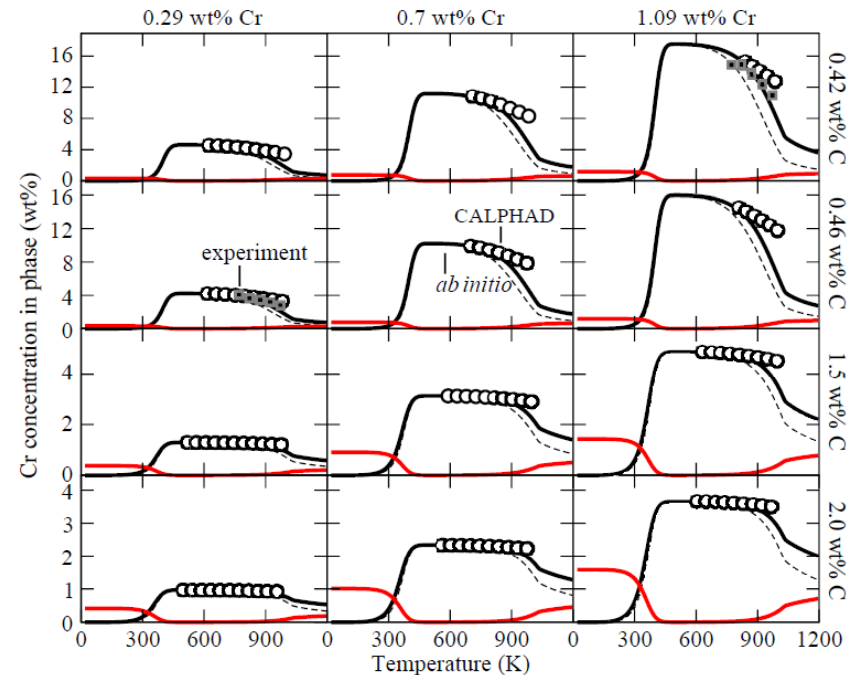
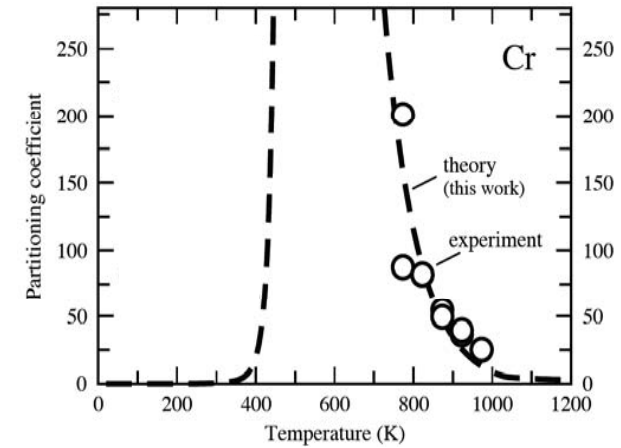
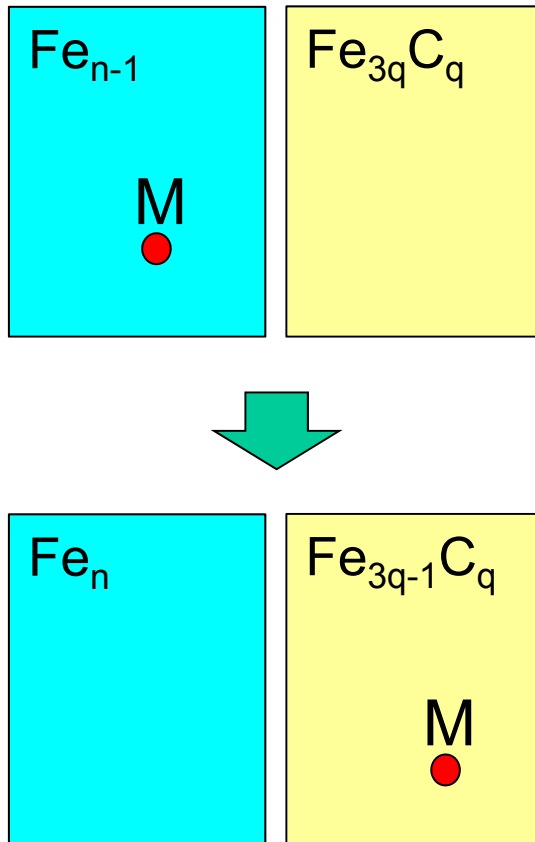
S_{mag} : $R \ln(1+S_\alpha)$: magnetic entropy

S_α : magnetic moment of iron

Phase	α -Fe	θ -Fe ₃ C
E_{cal} (eV/f.u.)	-8.310	-33.960
ZPE (meV/atom)	41.9	53.3
S_a (μ_B /Fe)	2.21	1.86
S_{mag} (R/Fe)	1.166	1.051
T_c (K) ^{ref}	1041	483[8,21]
p^{20}	1	2
f_s^{20}	0.105	0.105
k_f [J/(mol K)/Fe]	35.36	33.72
k_p [J/(mol K)/Fe]	8.15	15.53



合金元素添加と セメントタイトの安定性

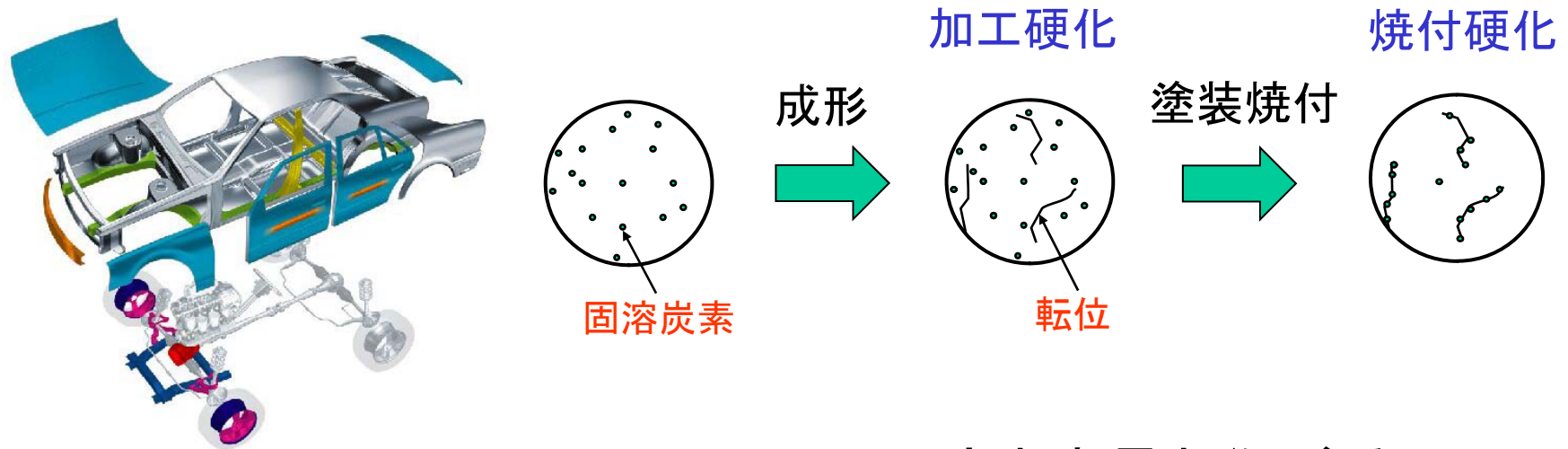


H. Sawada et al., Acta Mater **102** (2016) 241

1. 第一原理計算について
2. 析出物の安定性
3. 溶質原子間の相互作用

焼付硬化型鋼板

適用対象: 自動車の車体パネル

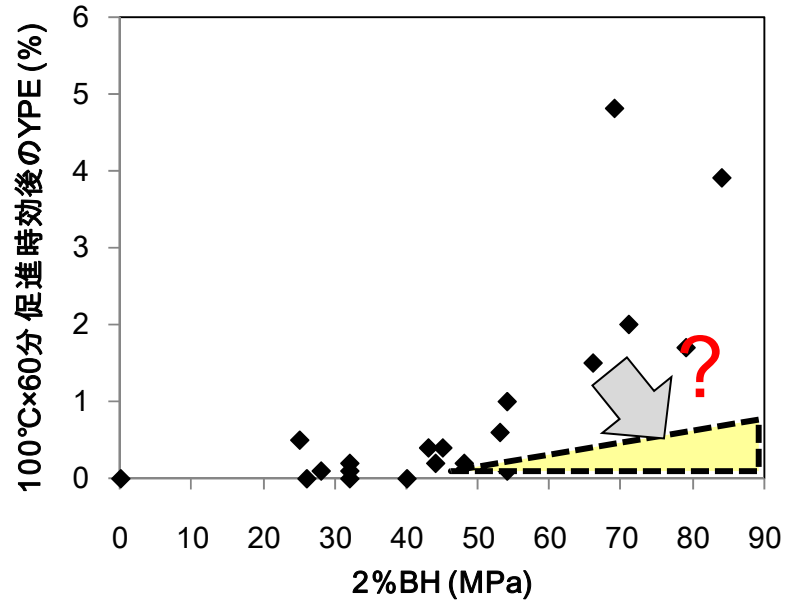


固溶炭素量制御が重要

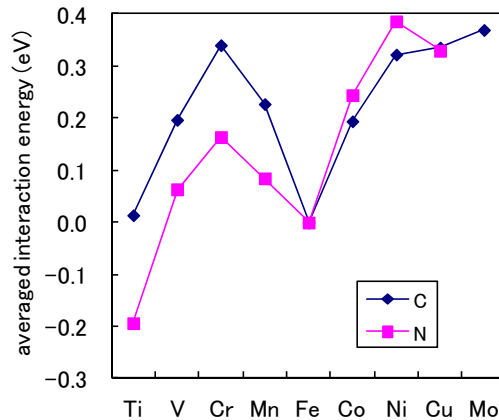
研究の背景

- 自動車外板用のBH鋼板には、耐常温時効性（素材を常温で長期間保管した後も降伏点伸び(YPE)が出ない性質）が求められている。
- いずれも固溶C/Nの拡散による転位固着が関与する現象であり、高BHと耐常温時効性の両立は難しい。
- 鉄中において、固溶Nは一部の置換型合金元素と引力相互作用をされると考えられている。
- 固溶Nと置換型溶質原子の相互作用（拡散トラップ効果）を活かすことで、BHと耐常温時効性のバランス改善が可能か検討する。

劣
↑
耐常温時効性



焼付硬化性 → 優



H. Sawada et al.,
Materials Transactions,
46 (2005) 1140

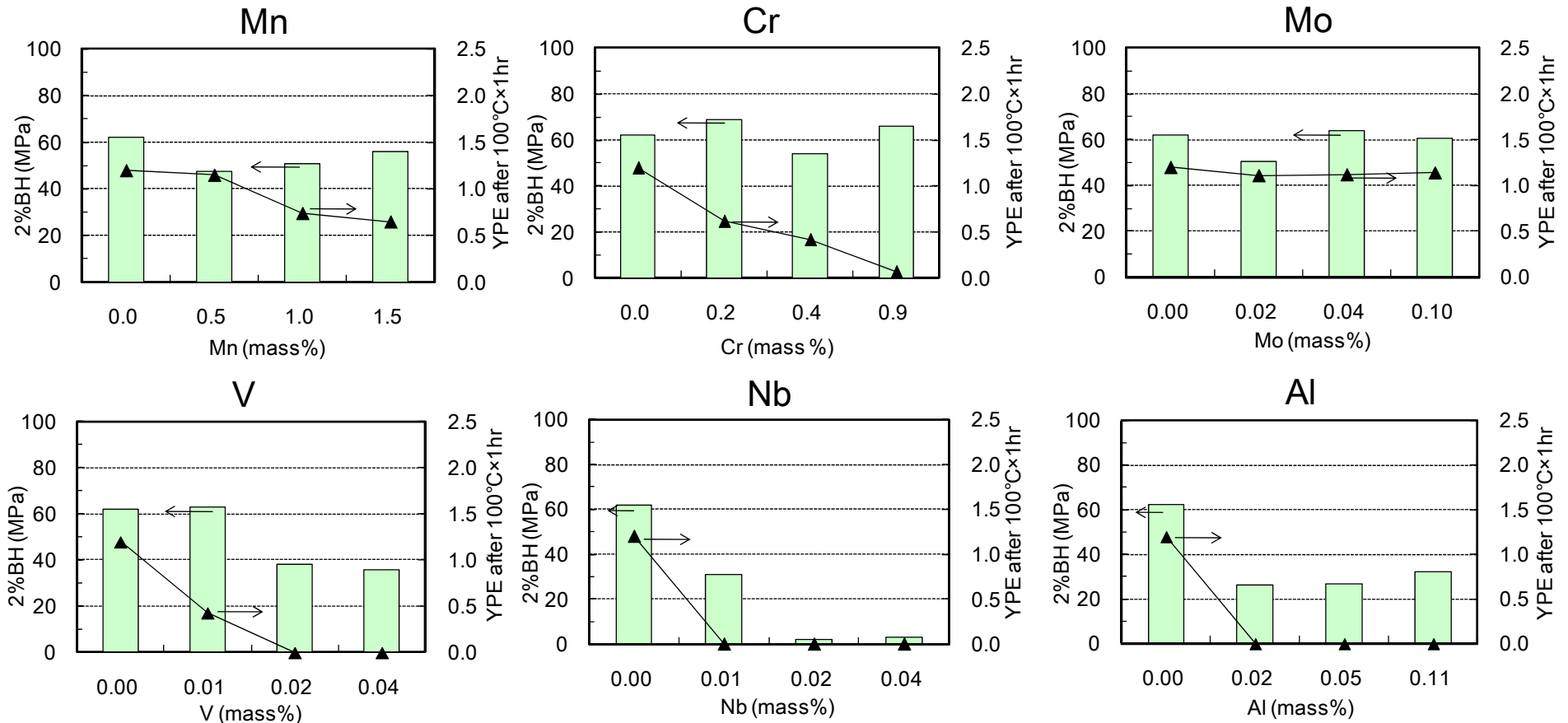
S-I (N)相互作用の文献値

Cr-N	-0.18eV
V-N	-0.21eV
Mo-N	-0.13eV
Mn-N	-0.09eV

Numakura et al.: ISIJ Inter. 36(1996)290
: CAMP-ISIJ 15(2002)1272

BH-常温遅時効バランスに及ぼす合金元素の影響

N. Maruyama et al., ISIJ Int. 55 (2015) 2648



- Mn, Cr ⇒ BHが大きく低下せずに、促進時効後のYPE発生抑制、Crの方が良好なBH-遅時効バランス
- Mo ⇒ BH-遅時効バランスに大きな影響なし
- V, Nb, Al ⇒ 促進時効後のYPE発生は抑制されるが、BHも低下

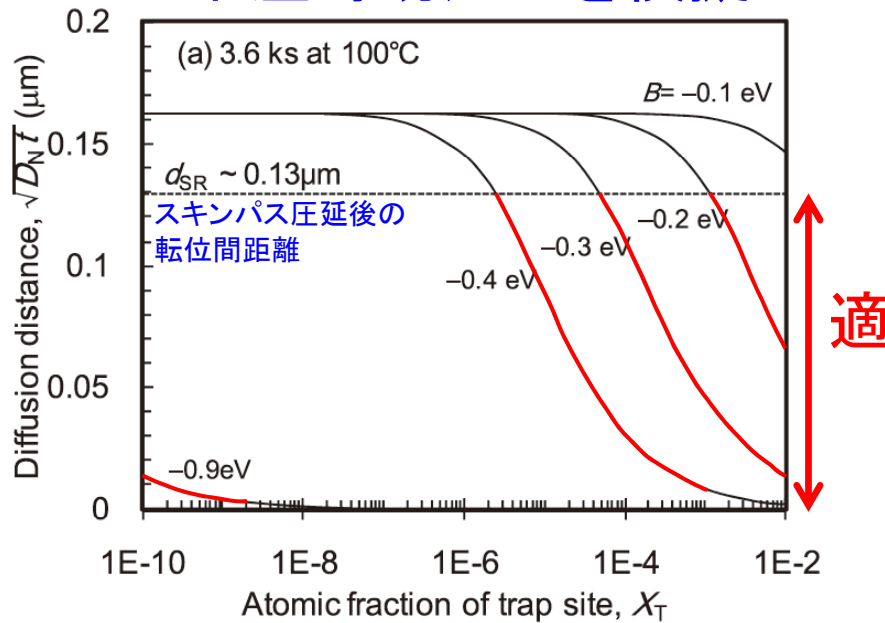
S-I(N)相互作用の文献値

Cr-N	-0.18eV
V-N	-0.21eV
Mo-N	-0.13eV
Mn-N	-0.09eV

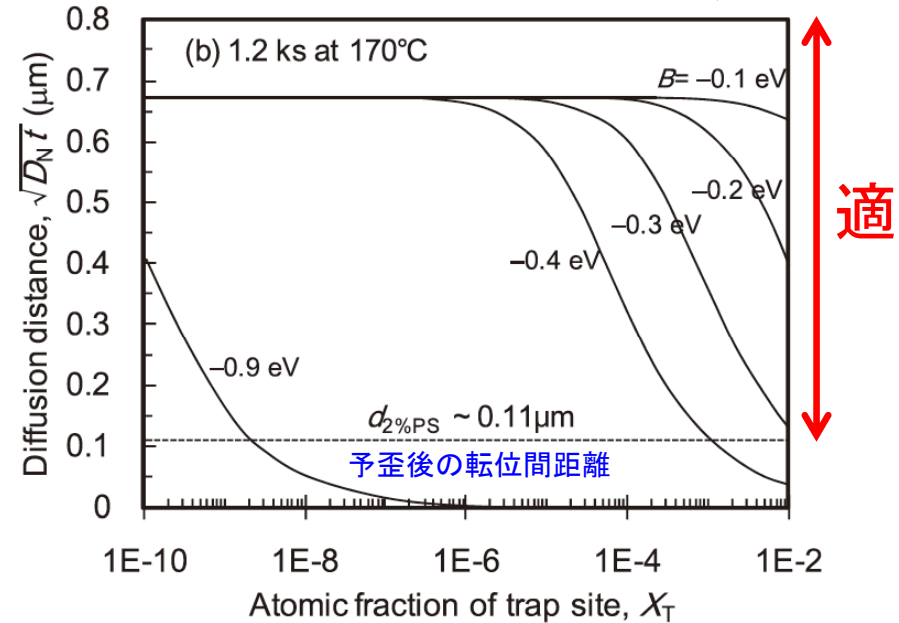
相互作用E: V>Cr>Mo>Mn
 BH: Nb<Al<V<Cr~Mo~Mn
 YPE: Nb~Al<V<Cr<Mn<Mo

固溶Nの拡散距離と 耐常温時効性、焼付硬化性

常温時効処理を模擬



焼付硬化処理を模擬



$$D_N = \frac{D_N^0}{1 - X_T + X_T \exp(-B/kT)}$$

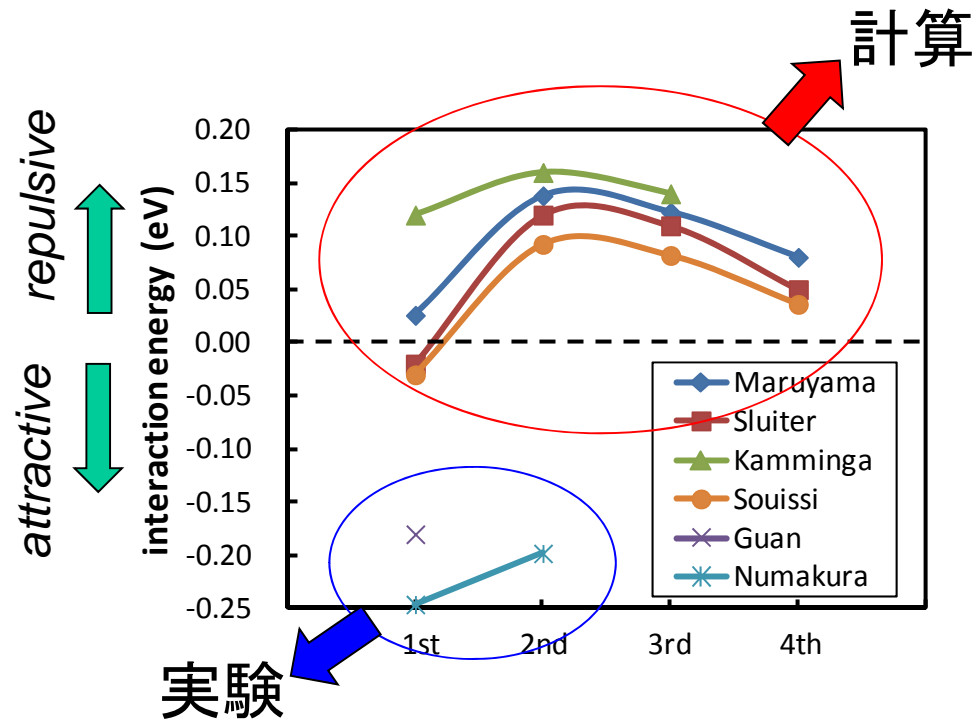
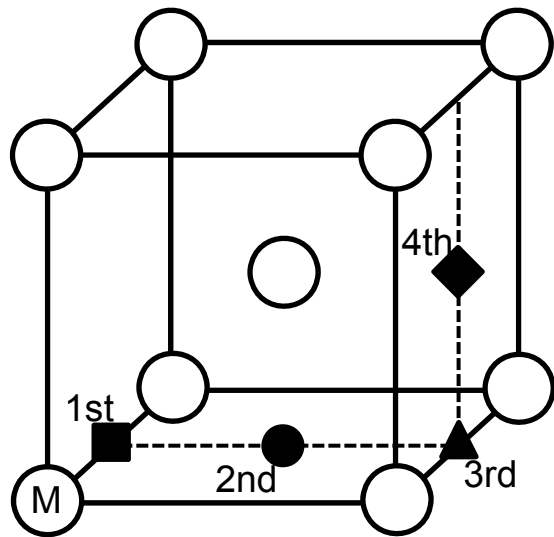
X_T : atomic fraction of trap site

B : interaction energy between trap site and N

D_N^0 : diffusion coefficient of N in α -Fe

N. Maruyama et al., ISIJ Int. 55 (2015) 2648

置換型元素 (Cr) と侵入型元素 (N) の相互作用



N. Maruyama et al., ISIJ Int. 55 (2015) 2648

M. Sluiter, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (2012) 29

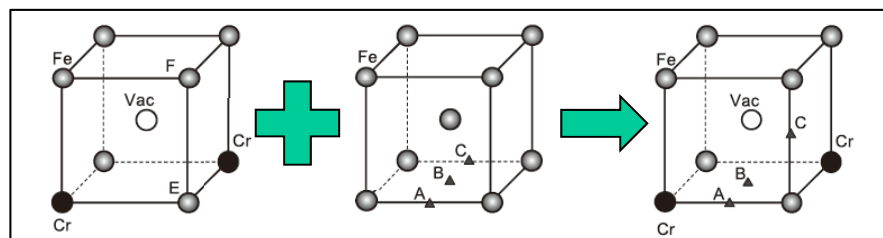
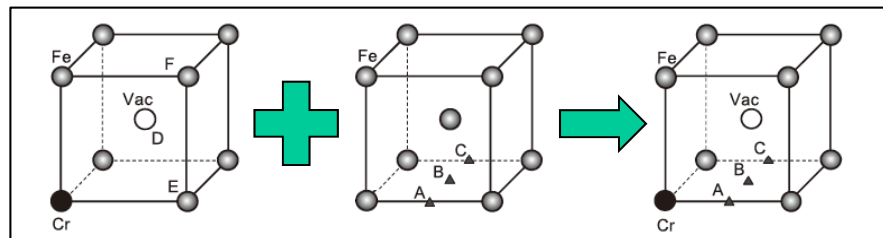
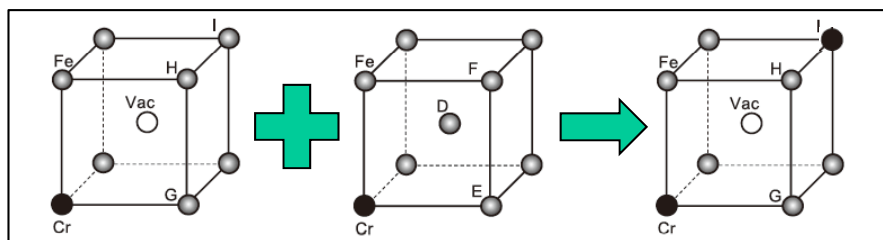
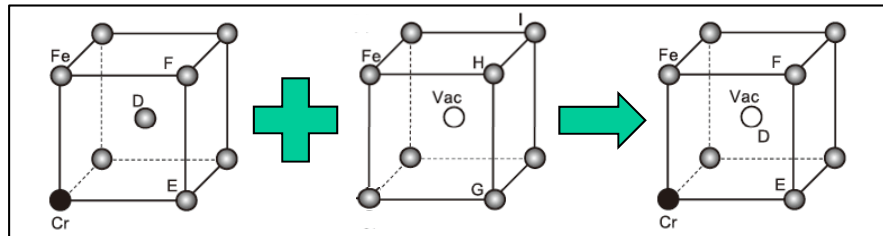
J.-D. Kamminga et al., J. Computer-Aided Materials Design, 10 (2003) 1

M. Souissi et al., 日本鉄鋼協会、材料の組織と特性部会シンポジウム、2015.9.18

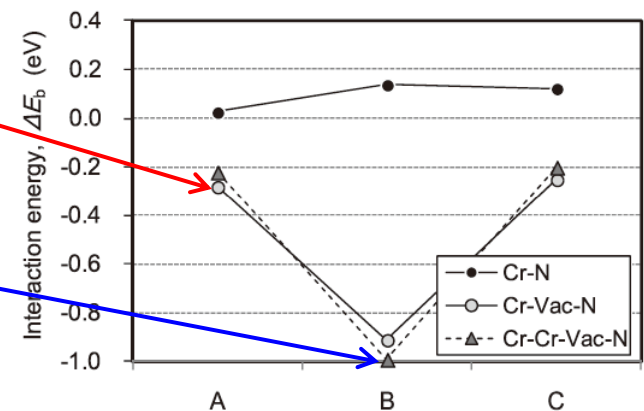
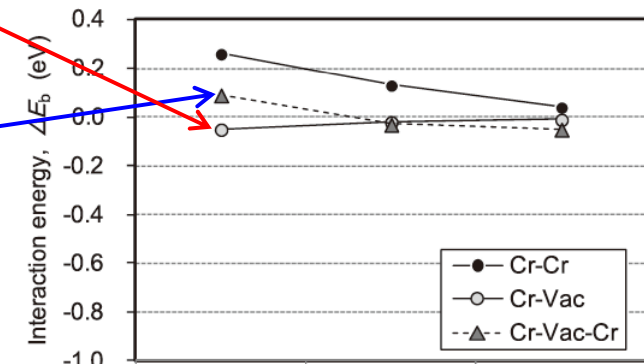
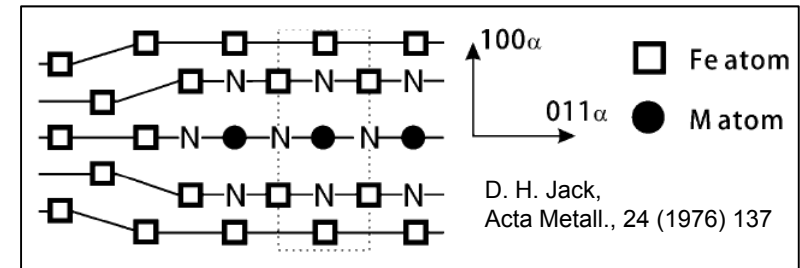
X. Guan et al., Mater. Sci. Eng. A 73 (2004) 370

H. Numakura, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (2012) 19

空孔を含むCrとNの相互作用



N. Maruyama et al., ISIJ Int. 55 (2015) 2648



鋼中空孔とIS相互作用

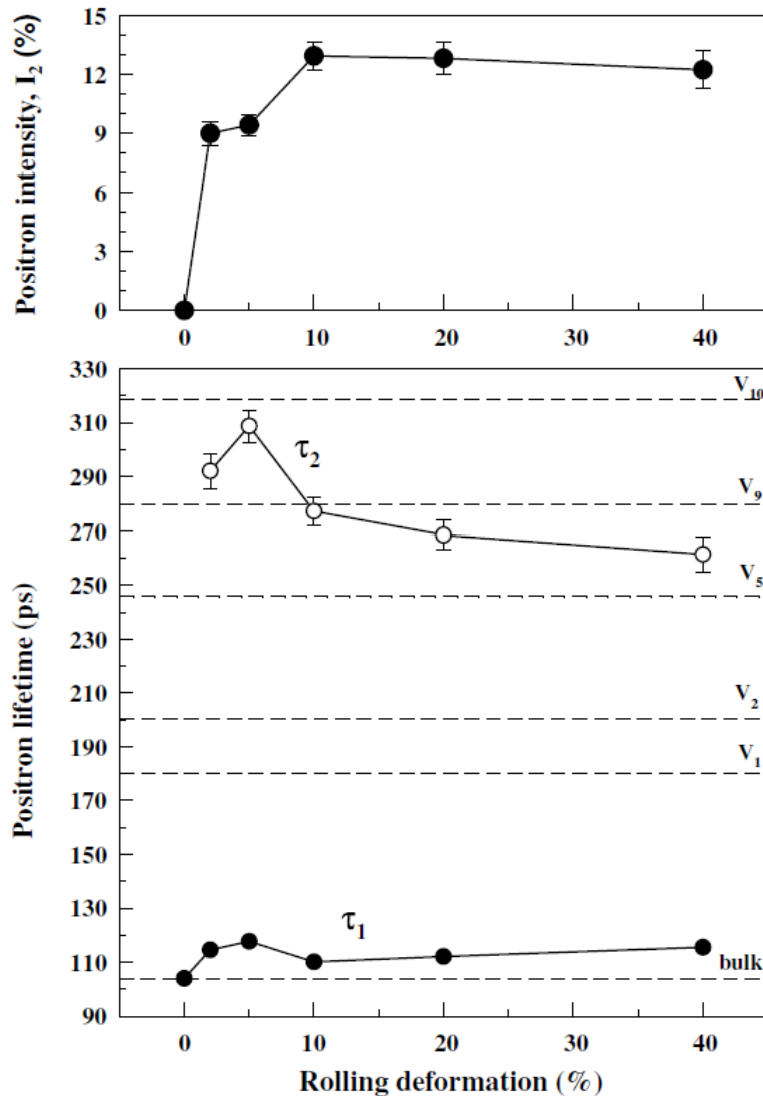
- 平衡空孔濃度 (800°C) $\approx 10^{-9}$ (S. Takagi et al., Radiat. Effect., 79 (1969) 87, H. Schultz, Mater. Sci. Eng. A 141 (1991) 149) \Rightarrow Cr添加量($\sim 10^{-2}$)に対して極僅かであり、寄与は極僅か
- 1%スキンプラス、2%予歪による空孔濃度 $< 10^{-5}$ (電気抵抗: J. Takamura et al., Trans. Iron. Steel Inst. Jpn., 9 (1969) 216、陽電子消滅から推測)
 \Rightarrow Cr-Vac-Nの複合体
A、C: 常温時効抑制には、不十分(0.25eVでは、 10^{-4} 以上の複合体が必要)
B: Cr-Vac-N (0.9eV)は可だが、Vac-N結合が主で、Crの必要性に疑問

- Cr-Vac結合による、空孔消滅抑制はあり得る
しかし、Cr-Vac $<$ Mn-Vacであり、耐常温時効性がCr $>$ Mnであることを説明不可

	Mn	Cr	Mo	V	
This work (First-principles calculation)	-	-0.05	-	-	
First-principles calculation ³⁶⁾	-0.16	-0.05	-0.33	-0.04	T. Ohnuma et al., Acta Mater., 57 (2009) 5947
Experiment ⁴⁶⁾	-0.15	< -0.11	-	< -0.11	M. Doyama, Bull. Jpn. Inst. Met., 25 (1986) 808

- CrとNは低温(25°C、100°C)時効で凝集する(3DAP: J. Takahashi et al., Mater. Sci. Eng. A 585 (2013) 100)
 \Rightarrow VacとNの拡散による、Cr-Vac-N凝集体生成と推測可
- 冷延時には複空孔が生成される(陽電子消滅: H. Mohamed et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 258 (2007) 429) \Rightarrow 複空孔と複数のNとの相互作用を考えるべき

冷間圧延による空孔形成



空孔クラスタ密度増

空孔5個以上のクラスタが冷間圧延時に形成される

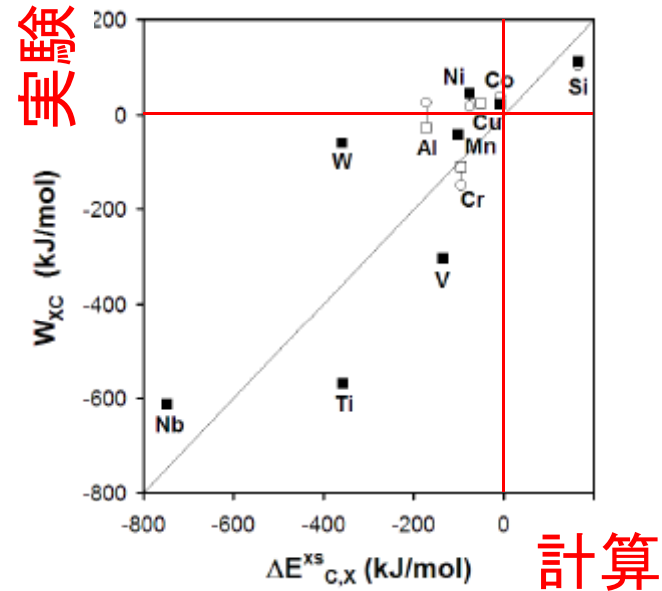
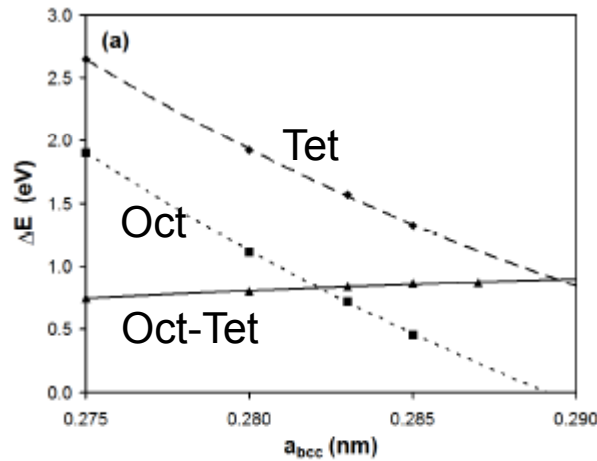
初期、クラスタサイズ増 (< 圧延率5%)
その後、クラスタサイズ減 (> 圧延率5%)

H. Mohamed et al.,
Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 258 (2007) 429

原子サイズ効果

$$\Delta E_C^{XS} = E[Fe_{128}C](a_{bcc}) - E[Fe_{128}](a_{bcc}) - \mu_C$$

$$\Delta E_{C,X}^{XS} = \frac{a_0 \Delta \nu_X}{3} \left. \frac{d\Delta E_C^{XS}}{da_{bcc}} \right|_{a_{bcc}=a_0}$$

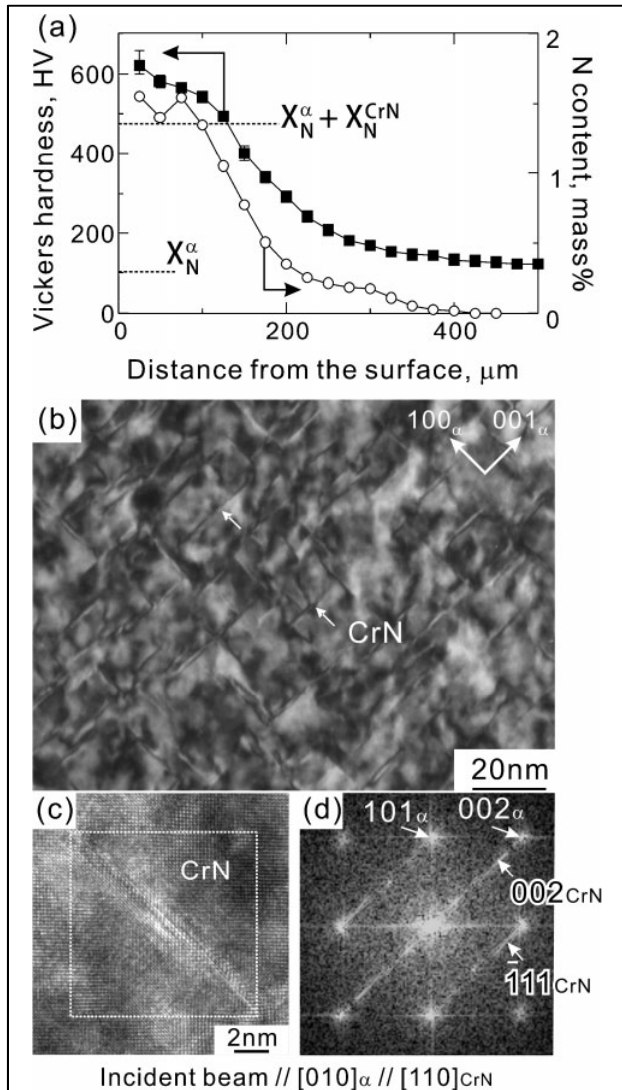


M. Sluiter, Proceedings of the 3rd International Symposium on Steel Science (2012) 29

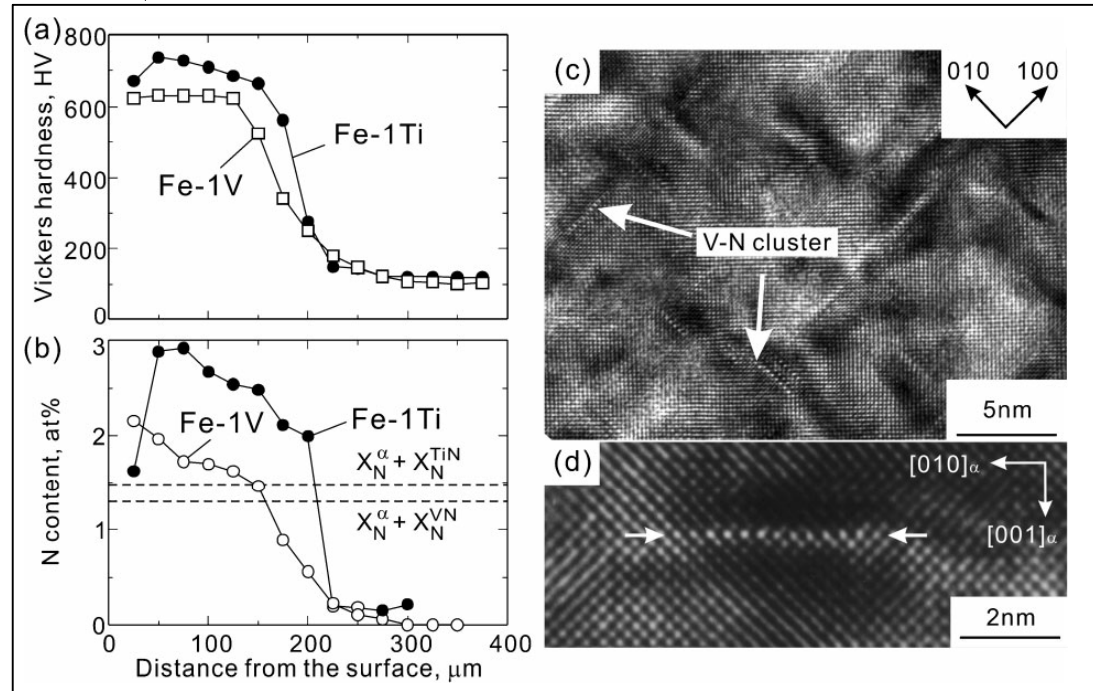
構造に依存しない原子サイズ効果が、鋼中の置換型原子と侵入型原子の相互作用を決めている

窒化による窒化物析出

CrN



TiN、VN



CrN: 2nm厚、10nm径の板状

TiN、VN: 単層

いずれも、遷移金属よりも窒素の濃度が高い

G. Miyamoto et al., Mater. Sci. Tech. 27 (2011) 742

今後の計算材料科学に対する期待

- より複雑な現象への適用
- マルチスケール化
- 情報科学の活用
- ものづくり、観察との強い連携